

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

Développement d'un modèle semi-empirique de charges et de dipôles pour étudier les effets de champs électriques appliqués sur des nanotubes de carbone

Marcozzi, Michaël

Award date:
2006

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

MASTER EN PHYSIQUE

Développement d'un modèle semi-empirique de charges et de dipôles pour étudier les effets de champs électriques appliqués sur des nanotubes de carbone

Michaël Marcozzi

2006

Facultés universitaires Notre-Dame de la Paix



FACULTES UNIVERSITAIRES N.D. DE LA PAIX

NAMUR

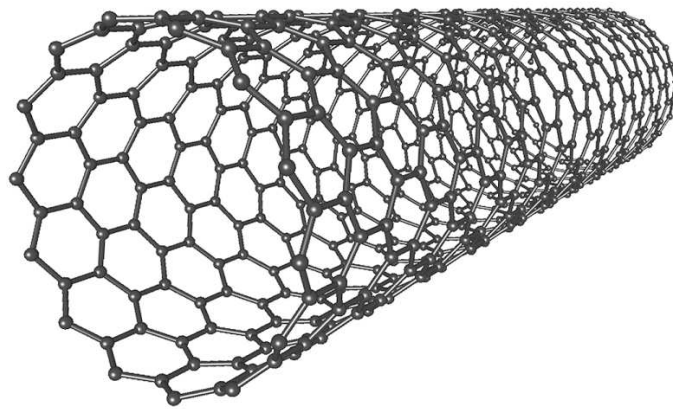
FACULTE DES SCIENCES

**Développement d'un modèle semi-empirique
de charges et de dipôles pour étudier les
effets de champs électriques appliqués sur
des nanotubes de carbone**

**Mémoire présenté pour l'obtention du grade
de Licencié en Sciences
physiques
par**

**Michaël MARCOZZI
Juin 2006**

Développement d'un modèle semi-empirique
de charges et de dipôles pour étudier les
effets de champs électriques appliqués
sur des nanotubes de carbone



Mémoire présenté par Michaël Marcozzi
Promoteur : Alexandre Mayer
Juin 2006

*« Ce n'est pas parce qu'on fait des choses sérieuses
qu'on est obligé de tirer une "tête d'enterrement" »*

A. Moussiaux *in* « Mécanique Analytique »

Remerciements

Les premières personnes qu'il me semble important de remercier sont, sans conteste, mes parents et mes grands-parents. Immigrés italiens, ils sont partis de rien, et c'est à leur courage que je dois, en grande partie, l'immense chance de faire des études que j'aime, et de réaliser ce mémoire aujourd'hui.

Dans un cadre plus académique, je tiens à remercier Alexandre Mayer, mon promoteur, pour m'avoir guidé dans ce mémoire et avoir toujours été présent pour répondre à mes « petites questions », Rachel Langlet, pour sa bonne humeur, ses encouragements et son aide toujours précieuse, ainsi que le Professeur Ph. Lambin, pour sa présence et son soutien.

Merci également à Madame Suzanne Widart pour la relecture du manuscrit.

Ce mémoire n'a pas été pour moi qu'une entreprise de formation scientifique, mais également une belle expérience humaine. A ce titre, je me dois de remercier tous les membres du Laboratoire de Physique du Solide, pour leur accueil et leur bonne humeur, surtout après 16h.

Enfin, merci à mes proches, membres de la famille ou ami(e)s — qu'ils soient à Groningue, Liège, Marseille ou Namur, pour leurs encouragements, leur soutien et le simple fait d'être là.

Table des matières

Introduction	1
1 Les nanotubes de carbone	3
1.1 Présentation générale	3
1.2 Attrait scientifique et technologique	6
1.2.1 Nanotubes et nanotechnologies	6
1.2.2 Propriétés physiques marquantes des nanotubes de carbone et applications industrielles induites	7
1.2.3 Difficultés rencontrées	9
1.3 Sujet et intérêt scientifique de ce mémoire	10
1.4 Propriétés structurales et structure électronique	10
1.4.1 Propriétés structurales	10
1.4.2 Structure électronique	13
2 Modèle semi-empirique de charges et de dipôles	19
2.1 Intérêt et principe	19
2.2 Normalisation des distances	20
2.3 Description rigoureuse du formalisme pour un nanotube métallique isolé	22
2.3.1 Partie 1 : définition de la configuration étudiée	23
2.3.2 Partie 2 : calcul de l'expression de l'énergie électrostatique to- tale	23
2.3.3 Partie 3 : calcul des valeurs des charges et des dipôles	29
2.3.4 Paramétrisation	31
2.4 Implémentation numérique pour un nanotube métallique isolé	32
2.4.1 Initialisation de la configuration étudiée	33
2.4.2 Résolution du système d'équations	33
2.4.3 Affichage des résultats	35
2.5 Généralisations apportées	36
2.5.1 Présence d'une surface métallique	36
2.5.2 Gestion simultanée de plusieurs molécules	41
2.5.3 Gestion simultanée de tubes métalliques et semi-conducteurs	41

2.5.4	Nanotubes infinis	42
3	Etude des effets de champs électriques sur des nanotubes de carbone	44
3.1	Répartition de la charge électrique sur des nanotubes de carbone proches d'une surface métallique	44
3.1.1	Motivation	44
3.1.2	Paramètres de la simulation	45
3.1.3	Résultats obtenus et commentaires	45
3.2	Polarisation d'une molécule de C_{60} dans des nanotubes peapods .	53
3.2.1	Motivation	53
3.2.2	Paramètres de la simulation	53
3.2.3	Résultats obtenus et commentaires	54
4	Perspectives	58
4.1	Nouveau formalisme pour le modèle semi-empirique de charges et de dipôles	59
4.1.1	Expression exacte de l'énergie électrostatique d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens	59
4.1.2	Apports de ce nouveau formalisme	61
4.2	Étude des nanotubes de nitrure de bore	62
4.2.1	Description et intérêt	62
4.2.2	Mise en oeuvre et difficultés	63
	Conclusion	64
	Annexes	66
A.1	Énergie de formation d'une distribution quelconque de charge . .	66
A.1.1	Distribution discrète de charge	66
A.1.2	Distribution continue de charge	68
A.2	Énergie de création d'un dipôle atomique	69
A.3	Énergie potentielle d'un dipôle atomique dans le champ électrique régnant dans le nanotube au moment de sa création	71
	Bibliographie	73

Introduction

Durant toutes mes études secondaires, mes professeurs de Français n'ont eu cesse de me répéter que, contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'introduction d'un travail se rédige toujours à la fin de celui-ci. Ils avaient tout à fait raison, mais à l'heure de composer cette introduction, j'ai surtout envie de faire un bilan, et de vous dire ce que ce mémoire m'a apporté. Mais ce serait une faute de goût que de ne pas respecter le moindre sens de l'intrigue... Pourquoi, dès lors, ne pas tenter de me rappeler quels étaient les objectifs de ce compte-rendu de mémoire ?

Ce travail de fin d'étude est consacré aux nanotubes de carbone. Ces molécules présentent, à l'heure actuelle, un grand attrait technologique. Ils constituent ainsi, par exemple, une des meilleures sources d'électrons connues actuellement, et ils sont en bonne place pour succéder au silicium dans nos ordinateurs. Pour développer au mieux ces deux applications et de nombreuses autres, il est nécessaire de pouvoir évaluer la réponse des nanotubes à des champs électriques externes. Ce mémoire consiste à développer un modèle semi-empirique simple et proche de l'expérience, qui permet de réaliser une telle modélisation. Mon objectif principal sera donc de partager et de démontrer l'intérêt des connaissances scientifiques acquises lors du développement et, de l'utilisation de ce modèle.

Outre l'aspect scientifique, un mémoire a également une vertu formative. J'essaierai donc de faire transparaître, à travers le résumé de mes recherches, ce que j'ai appris au cours de cette année de travail, sur la démarche scientifique.

Enfin, rédiger cet exposé a été aussi une occasion, pour moi, d'apprendre comment rendre un tel travail accessible à un lecteur plus ou moins éloigné du sujet. Il faut, pour cela, prendre suffisamment de recul sur les recherches effectuées, pour développer un texte qui soit clair, cohérent et structuré.

Pour atteindre ces objectifs, j'ai subdivisé mon exposé en quatre chapitres. Le premier, consacré aux nanotubes de carbone, définit le cadre du mémoire, du point de vue théorique — j'aborde les concepts nécessaires à sa compréhension, ainsi que du point de vue scientifique — je souligne son intérêt dans le cadre de la recherche scientifique et technologique actuelle.

Dans le deuxième chapitre, je présente le modèle théorique développé, tel que je l'ai compris, généralisé, et implémenté numériquement. Je me concentre

particulièrement sur l'intérêt de ce modèle, son principe, ainsi que sur la procédure à suivre pour le mettre en oeuvre. On trouvera le détail des développements mathématiques en annexe.

Nous avons bien sûr appliqué ce modèle, pour étudier les propriétés électroniques de diverses structures à base de nanotubes de carbone. Ces études sont synthétisées dans le troisième chapitre. Je commence par motiver scientifiquement celles-ci, je décris ensuite rigoureusement les situations étudiées, et, enfin, je présente et commente les résultats obtenus.

Une recherche scientifique est une entreprise qui n'est jamais réellement parachevée. Je termine donc par présenter brièvement, dans le dernier chapitre, les perspectives envisagées à la fin de ce mémoire.

En attendant de vous retrouver dans quelques dizaines de pages pour conclure ce travail, je ne vois pas de meilleure manière de terminer cette introduction que de vous souhaiter une bonne lecture !

Chapitre 1

Les nanotubes de carbone

Ce premier chapitre est consacré aux nanotubes de carbone, dont l'étude constitue le cadre scientifique de ce travail. Nous ne chercherons pas ici à présenter de manière exhaustive ces structures, mais bien à souligner l'intérêt scientifique du mémoire et à introduire brièvement les concepts théoriques nécessaires à sa compréhension.

Après une présentation générale des nanotubes de carbone, nous discutons de leur attrait scientifique et technologique. Nous introduisons alors le sujet de ce mémoire et précisons son intérêt pour l'étude des nanotubes de carbone. Nous terminons par une description des propriétés géométriques et électroniques des nanotubes, qui interviennent constamment dans la suite de ce travail. [1, 2, 3, 4, 5]

1.1 Présentation générale

L'existence des nanotubes de carbone a été mise en évidence en 1991 par le japonais Sumio Iijima [6]. Ils peuvent se concevoir comme une feuille de graphène — c'est-à-dire un réseau hexagonal plan d'atomes de carbone hybridés sp^2 — que l'on aurait enroulée sur elle-même pour former un cylindre creux (Figure 1.1).

Les nanotubes appartiennent à une famille de composés à base de carbone, nommés fullerènes. On appelle fullerènes toutes les structures carbonées arrangées selon un réseau graphitique fermé. Les fullerènes se distinguent par leur forme (Figure 1.1), les nanotubes ne sont ainsi rien d'autre que des fullerènes cylindriques. Parmi les nombreux autres types de fullerènes existants, on retiendra la molécule de C_{60} , qui présente une structure sphérique et qui se révélera importante dans la suite de ce travail.

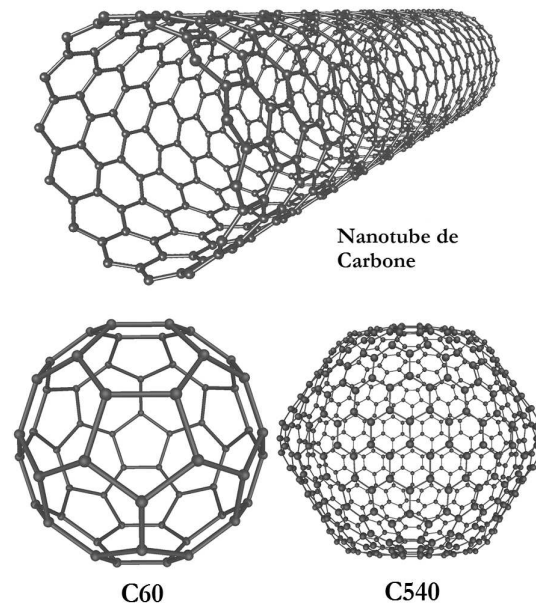


FIG. 1.1 – Représentation schématique de quelques fullerènes.

Expérimentalement, on observe qu'il existe une très grande variété de nanotubes de carbone. Ils peuvent ainsi différer par leur taille, par la présence en leur sein de défauts, d'impuretés, de coudes, de calottes de formes variées aux extrémités, et caetera. Il existe néanmoins certaines propriétés structurales intrinsèques aux nanotubes qu'il est nécessaire de signaler :

- La **taille des nanotubes** se distingue par un rapport longueur-largeur particulièrement élevé. Globalement, on considère que le diamètre moyen d'un nanotube est de l'ordre du nanomètre, pour une longueur qui peut atteindre une centaine de microns. Cette propriété est très intéressante car elle fait des nanotubes de carbone une des premières structures quantiques unidimensionnelles observées.
- A l'heure actuelle, on arrive difficilement à produire des nanotubes isolés mais plutôt des **assemblages** plus ou moins complexes de **nanotubes**. Les deux principales structures rencontrées sont les nanotubes multiparois et les fagots de nanotubes (Figure 1.2) :
 - Les *nanotubes multiparois* — en anglais Multi-Walled NanoTubes ou MWNT — sont composés de nanotubes emboîtés les uns dans les autres, à la manière de poupées gigognes. Par opposition, on appelle les nanotubes isolés nanotubes monoparois — en anglais, Single-Walled NanoTubes (SWNT). La distance entre deux parois d'un MWNT a été déterminée expérimentalement par diffraction et vaut 3,4 Å [6]. Elle est liée aux interactions de type Van der Waals qui existent entre les parois.

- Les *fagots de nanotubes* sont constitués d'un empilement de nanotubes monoparois selon un arrangement périodique triangulaire compact. La distance entre nanotubes adjacents a été mesurée égale à $3,15 \text{ \AA}$ [7], et est également liée aux interactions de type Van der Waals entre les tubes.

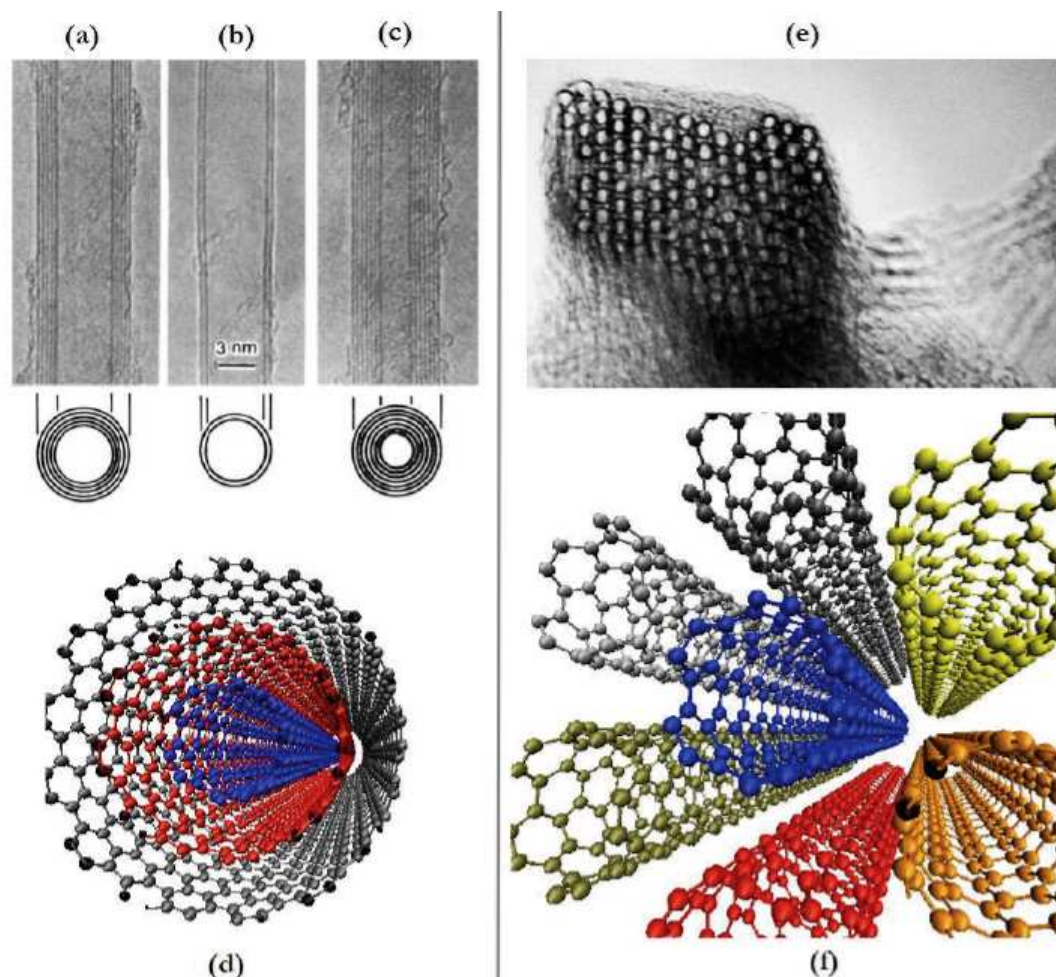


FIG. 1.2 – (a), (b) et (c) Images haute résolution de nanotubes multiparois comportant respectivement 5, 2 et 7 parois [6]. (d) Représentation schématique d'un nanotube multiparois comportant 3 parois. (e) Image en microscopie électronique en transmission de la section d'un fagot contenant près de 150 nanotubes monoparois (Rice University). (f) Représentation schématique d'un fagot de 7 nanotubes.

Poursuivons ce chapitre consacré aux nanotubes de carbone en essayant de comprendre en quoi ces « structures tubulaires » présentent un intérêt scientifique et technologique. Cela nous permettra de mettre en évidence leurs propriétés physiques marquantes et l'avancée des recherches à leur sujet.

1.2 Attrait scientifique et technologique

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont suscité un grand intérêt. Plusieurs milliers d'articles scientifiques et de nombreux articles dans la presse leur sont ainsi consacrés. On peut citer deux raisons principales à cette popularité. Tout d'abord, les nanotubes de carbone, de par leur taille, sont un des premiers représentants sérieux des nanotechnologies. Ensuite, les propriétés physiques remarquables des nanotubes, notamment au point de vue mécanique et électronique, en font d'excellents candidats pour de nombreuses applications industrielles. Étudions ces deux aspects plus en détail.

1.2.1 Nanotubes et nanotechnologies

On appelle nanotechnologie le développement d'applications aux phénomènes observés spécifiquement dans des structures dont la taille s'exprime en nanomètres. Cette discipline fut fondée le 29 décembre 1959 par le célèbre physicien américain Richard Feynman, lors d'un discours visionnaire devant l'American Physical Society, intitulé « There is Plenty of Room at the Bottom » (« Il y a beaucoup de place au fond »). Dans celui-ci, il avançait pour la première fois l'idée de transformer la matière au niveau atomique, et de profiter des propriétés physiques propres à l'échelle nanométrique, ouvrant ainsi la porte à de nombreuses nouvelles applications.

A l'heure actuelle, beaucoup voient dans l'essor des nanotechnologies l'aube d'une nouvelle révolution technologique, au même titre que le fut la révolution industrielle ou le développement de la microélectronique. Les nanotechnologies seraient ainsi le moyen incontournable pour l'homme de progresser sur le chemin de la technique, de la communication, de la médecine et de bien d'autres domaines.

Les nanotubes de carbone constituent une des premières applications prometteuses des nanotechnologies. Dans cette perspective, on peut voir l'étude des nanotubes de carbone comme un pas significatif du monde scientifique et industriel dans l'ère des nanotechnologies. La recherche autour des nanotubes de carbone, en plus des applications directes qu'elle induit, permet à l'homme de développer et de perfectionner des outils et un savoir-faire, tant théorique qu'expérimental, dans la science à l'échelle du nanomètre ; outils et savoir-faire qui pourraient se révéler précieux pour le futur de la technologie humaine.

1.2.2 Propriétés physiques marquantes des nanotubes de carbone et applications industrielles induites

Propriétés mécaniques

Avec un module d'élasticité d'environ 1 TPa [8], soit le plus élevé parmi les matériaux connus actuellement, et une tension de rupture mesurée jusqu'à 63 GPa [9], l'élasticité et la résistance des nanotubes sont plus qu'exceptionnelles. De plus, l'atome de carbone est un élément relativement léger. De ce fait, les nanotubes présentent une densité faible par rapport aux matériaux rigides utilisés actuellement. Toutes ces caractéristiques font des nanotubes de carbone le matériau présentant le meilleur ratio rigidité poids à l'heure actuelle.

Propriétés électroniques

La première propriété électronique marquante des nanotubes de carbone est la possibilité d'être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur structure géométrique [10, 11, 12, 13].

Le second aspect intéressant est leur capacité à supporter le passage de densités de courant très importantes [14], couplée à un très grand rapport longueur largeur, favorisant l'effet de pointe. Ces caractéristiques en font une des meilleures sources d'électrons connues actuellement.

Autres propriétés intéressantes

Parmi les autres propriétés des nanotubes de carbone, on citera :

- leur très bonne conductivité thermique longitudinale (on estime qu'elle peut atteindre jusqu'à $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [15, 16])
- des propriétés chimiques tout aussi intéressantes, comme leur structure présentant une très grande surface externe et des cavités, une grande réactivité chimique et une résistance thermique importante
- la possibilité d'améliorer et d'ajuster les nombreuses propriétés précédentes par dopage chimique contrôlé [17]

Principales applications industrielles induites

Les scientifiques ont imaginé aux propriétés physiques exceptionnelles des nanotubes de carbone une véritable foison d'applications. Parmi celles-ci, beaucoup ne verront probablement pas de concrétisation par la mise sur le marché d'un produit. Nous nous ne intéressons donc qu'aux plus significatives d'entre elles, celles qui ont ou vont, à court terme, donner lieu à un débouché industriel, ou celles, toujours en phase d'étude, qui se révèlent très prometteuses :

-
- Les nanotubes sont utilisés comme **renfort** de choix pour divers **matériaux** tels des polymères. En plus de renforcer mécaniquement ces matériaux, ils en réduisent la densité et en augmentent la conductibilité électrique et thermique [18].
 - On emploie couramment des nanotubes comme **pointes** pour **STM (microscope à effet tunnel)** et **AFM (microscope à force atomique)**. Les faibles dimensions des extrémités des nanotubes offrent au microscope une résolution accrue. De plus, les pointes à base de nanotubes présentent une très bonne conductivité et une meilleure résistance aux crashes grâce à leur élasticité.
 - Les qualités des nanotubes en tant qu'émetteurs d'électrons leur offrent de nombreuses applications en **émission de champ** [19, 20, 21, 22]. On citera avant tout la possibilité d'utiliser les nanotubes pour créer des écrans plats de très haute résolution, très brillants, et consommant peu d'électricité [23, 24]. On peut également les utiliser comme amplificateurs de micro-ondes (brevet Zhou-Lucent Technologies), sources haute brillance pour microscopes électroniques [25], lampes lumineuses sans mercure [26, 27], sources portables de rayons X à faible consommation [28, 29, 30]...
 - Les propriétés chimiques remarquables des nanotubes leur ont ouvert la voie à de nombreuses **applications en chimie**. Citons notamment les filtres ou capteurs moléculaires [31, 32, 33, 34], les sondes chimiques [35], le domaine des lubrifiants [36]...
 - La bien connue loi de Moore, qui stipule que la puissance des circuits électroniques double tous les deux ans, trouvera bientôt ses limites avec les composants traditionnels en silicium. Pour sortir de l'impasse, des chercheurs envisagent de développer une « **électronique moléculaire** », dans laquelle les fonctions remplies actuellement par des composants creusés dans le silicium seraient remplies par des molécules. Les nanotubes possèdent à la fois la taille adéquate et les propriétés électroniques (possibilité d'être soit métallique, soit semi-conducteurs) idéales pour cela. L'étude théorique et la mise au point de circuits logiques à base de nanotubes de carbone est en cours, et a déjà rencontré plusieurs succès. Ainsi, ce 24 mars 2006, IBM annonçait avoir développé le premier circuit intégré complet assemblé sur un seul nanotube [37].
 - Les MEMS (pour Micro Systèmes Electro-Mécaniques) sont des systèmes de dimension micrométrique comprenant un ou plusieurs éléments mécaniques, utilisant l'électricité comme source d'énergie, en vue de réaliser une fonction de capteur et/ou d'actionneur. Le terme MEMS ne s'applique que lorsque le bon fonctionnement du système est, au moins en partie, assuré par sa dimension micrométrique. Ils sont aujourd'hui très utilisés dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aéronautique, la médecine, la biologie, les té-

lécommunications, ainsi que dans certaines applications « de tous les jours » telles que certains vidéoprojecteurs et téléviseurs haute-définition.

Les scientifiques rêvent, depuis quelques années, de répéter ce succès industriel avec les NEMS (**N**ano **S**ystèmes **E**lectro-**M**écaniques). Il s'agit de systèmes semblables aux MEMS, mais de dimension nanométrique et profitant des propriétés propres à cet ordre de grandeur (effets quantiques, manipulation directe des atomes et molécules...). Les nanotubes de carbone s'avèrent être un des premiers candidats sérieux pour ce genre d'applications. On envisage ainsi de les utiliser comme actuateurs [38], afin de fabriquer des muscles artificiels [39], comme nanopipette, nanopinçe [40, 41] et caetera.

- La quasi-unidimensionalité des nanotubes de carbone, ainsi que la diversité de leur comportement électronique, en font d'excellents candidats pour l' **optoélectronique**. On pourrait notamment utiliser les nanotubes pour « doper » des polymères photoactifs [42], pour l'amélioration des caractéristiques des diodes organiques émetteurs de lumière [43], pour la rectification optique (protection des yeux d'un observateur attaqué par un faisceau laser) [44, 45, 46] ...

1.2.3 Difficultés rencontrées

Les nanotubes sont des molécules fascinantes tant par leurs performances que par leur polyvalence. Néanmoins, plusieurs obstacles restent à franchir pour utiliser ces structures dans le cadre d'une production industrielle intensive :

- Les **coûts de production** des nanotubes de carbone restent très élevés. Ils atteignent aujourd'hui 100 euros le gramme pour les nanotubes « tout venant » avec des impuretés, et dépassent 1000 euros/g lorsqu'ils sont purifiés. En comparaison, l'Osciètre Premium, un caviar iranien parmi les plus chers du monde, coûte actuellement environ 4 euros le gramme...
- Le coût et le temps nécessaire au développement des nombreuses applications des nanotubes de carbone peuvent poser des problèmes quant à la **rentabilité** de telles recherches.
- Plusieurs techniques de production de nanotubes de carbone existent à l'heure actuelle. Une première méthode consiste à vaporiser du graphite en le chauffant à très haute température, via la production d'arcs électriques [6] ou l'exposition à un laser [47]. La vaporisation puis la condensation du graphite provoquent la formation de nanotubes multiparois, ou bien monoparois en présence d'un catalyseur métallique. Une deuxième méthode, dite de dépôt en phase vapeur [48], consiste à décomposer des hydrocarbures à la surface de particules métalliques, servant de catalyseur, dans un four chauffé modérément. Suivant la température, on obtient des nanotubes multiparois ou monoparois. Néanmoins, beaucoup d'inconnues persistent dans

la **compréhension** des phénomènes sous-jacents à ces **mécanismes de production**, et l'on arrive difficilement à **contrôler** la croissance, la longueur, le diamètre, et la cristallinité des nanotubes produits.

- Enfin, on ne connaît pas encore les **effets** de l'utilisation courante de nanoparticules **sur l'environnement et la santé humaine**. Des études sanitaires sont en cours à ce sujet, afin de limiter les risques avant une exploitation industrielle intensive.

Précisons maintenant la place et l'intérêt de ce mémoire dans le cadre de la recherche sur les nanotubes de carbone.

1.3 Sujet et intérêt scientifique de ce mémoire

Le thème de ce mémoire est de modéliser la réponse des nanotubes à un champ électrique macroscopique et au champ dû aux molécules environnantes. Développer une telle modélisation est bien sûr fondamental pour utiliser les nanotubes dans des applications telles que l'émission de champ ou l'électronique moléculaire. Elle se révèle également utile à nombre d'autres applications, comme, par exemple, le développement de capteurs moléculaires.

Notre objectif est de développer un modèle qui soit simple, puissant, facilement généralisable et proche de l'expérience. Si un tel modèle est utile pour l'étude des nanotubes de carbone, c'est aussi, je pense, un outil théorique qui pourra se révéler très performant dans la maîtrise des nanotechnologies en général.

Mais avant d'aborder formellement ce modèle, il est nécessaire de donner un aperçu préalable des principales propriétés structurales et électroniques des nanotubes.

1.4 Propriétés structurales et structure électronique

1.4.1 Propriétés structurales

Nous avons défini un nanotube comme une feuille de graphène enroulée et refermée sur elle-même, formant ainsi un cylindre creux. Trois paramètres définissent entièrement une telle structure : le rayon R du cylindre, sa longueur L , et l'angle de chiralité θ , qui détermine l'orientation de la feuille de graphène par rapport à l'axe autour duquel on l'enroule [6] (Figure 1.3). L'angle θ est, par convention, le plus petit angle entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone-carbone (compris entre 0° et 30°).

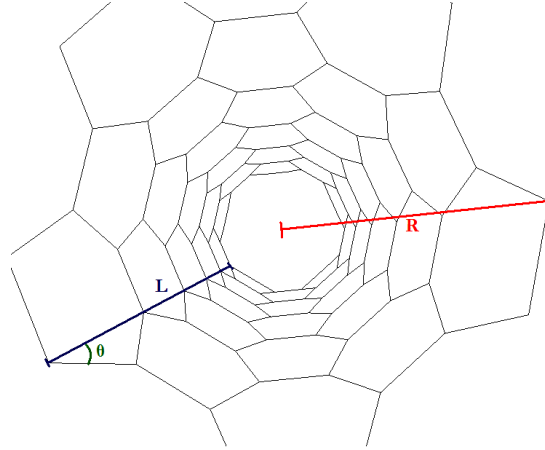
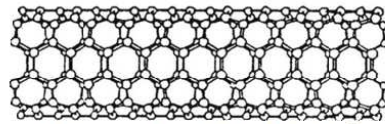
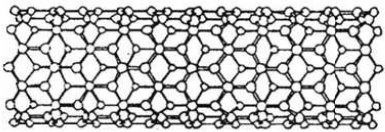


FIG. 1.3 – Vue intérieure d'un nanotube de carbone chaise et paramètres R , L et θ .

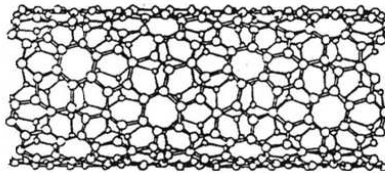
Lorsqu'une série de liaisons carbone-carbone est perpendiculaire à l'axe du nanotube, θ vaut 30° et la structure est appelée chaise (Figure 1.4 (a)). Si une série de liaisons carbone-carbone est parallèle à l'axe du nanotube, θ est égal à 0° et le nanotube est nommé zig-zag (Figure 1.4 (b)). Ces deux types d'enroulement sont les seuls à ne pas être chiraux, c'est-à-dire qu'ils sont superposables à leur image dans un miroir. La figure 1.4 (c) montre un nanotube chiral.



a) Nanotube chaise ($\theta = 30^\circ$)



b) Nanotube zig-zag ($\theta = 0^\circ$)



c) Nanotube chiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)

FIG. 1.4 – Chiralité d'un nanotube en fonction de l'angle θ [2].

A cette description en terme de paramètres R , L et θ , on préfère souvent

un formalisme équivalent qui remplace les paramètres R et θ par deux autres paramètres, les indices de Hamada l et m [10, 13, 49].

De la même manière que l'on a défini un nanotube comme une feuille de graphène enroulée, on peut « dérouler » un nanotube pour obtenir une feuille de graphène ! La figure 1.5 montre ce déroulement : la circonférence du cylindre, en rouge, devient, une fois le nanotube déroulé, un segment de droite reliant deux points cristallographiquement équivalents de la feuille de graphène [49].

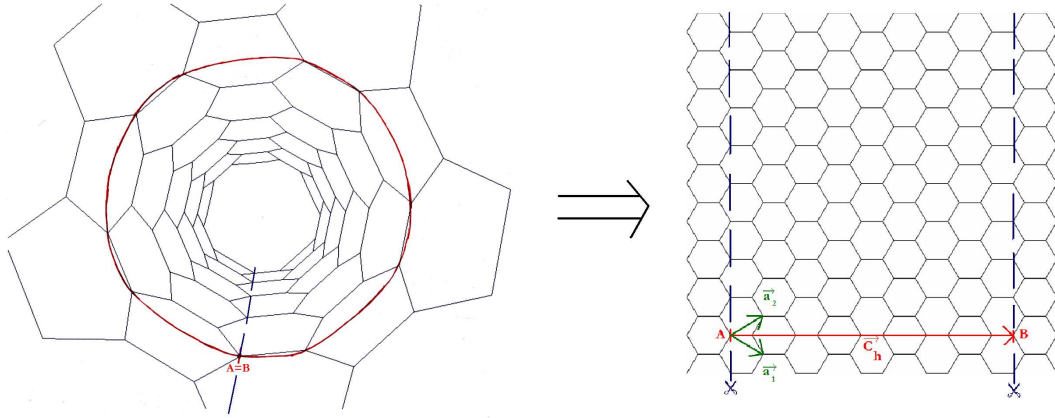


FIG. 1.5 – « Déroulement » d'un nanotube pour obtenir une feuille de graphène.

Ce segment est donc un vecteur du réseau de Bravais hexagonal du graphène — on l'appelle vecteur de chiralité \vec{C}_h — et peut donc être écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau :

$$\vec{C}_h = l\vec{a}_1 + m\vec{a}_2. \quad (1.1)$$

On définit les indices de Hamada l et m comme les composantes du vecteur de chiralité dans la base du réseau de Bravais du graphène. Le rayon du tube R et l'angle chiral θ peuvent se calculer à partir des indices de Hamada via les relations suivantes :

$$R = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} d_{C-C} \sqrt{l^2 + lm + m^2}, \quad (1.2)$$

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{2l + m}, \quad (1.3)$$

où d_{C-C} est la distance entre deux atomes de carbone et vaut $1,42 \text{ \AA}$.

On montre aisément, à partir de ces deux équations, que :

- les nanotubes de type chaise sont ceux pour lesquels $l = m$

- les nanotubes de type zig-zag sont ceux pour lesquels $m = 0$ quelque soit l
- les nanotubes chiraux sont ceux pour lesquels $l \neq m \neq 0$

Étant donné la symétrie du réseau hexagonal du graphène, tous les nanotubes peuvent être représentés par un vecteur \vec{C}_h compris dans un secteur d'ouverture égale à 60° . Conventionnellement, on restreint donc l'ensemble des valeurs permises de l aux entiers positifs, m pouvant prendre toutes les valeurs comprises entre $-l$ et $+l$.

Par convention, on utilise la notation « (l, m) » pour désigner un nanotube monoparoï d'indices de Hamada l et m , et la notation « $(l_1, m_1)@(l_2, m_2)@\dots@(l_N, m_N)$ » pour un nanotube multiparoï résultant de l'emboîtement de N nanotubes monoparoïs (l_1, m_1) , (l_2, m_2) jusque (l_N, m_N) , les couples d'indices étant rangés par rayon R croissant.

Enfin, il est important de signaler que les nanotubes de carbone présentent une symétrie de translation axiale, dont la période T peut s'exprimer en fonction des indices de Hamada :

$$T = \frac{3d_{C-C}\sqrt{l^2 + m^2 + lm}}{d_r}, \quad (1.4)$$

avec $d_r = \begin{cases} 3PGCD(l, m) & \text{si } l - m \text{ est multiple de } 3 \\ PGCD(l, m) & \text{sinon} \end{cases}$, où $PGCD(l, m)$ désigne le plus grand commun diviseur de l et m .

Le tube de longueur T , répété périodiquement pour construire un nanotube, est appelé « cellule unité » de celui-ci.

Remarquons que cette période T est de dimension réduite pour les nanotubes pour lesquels $l - m$ est multiple de 3 [50], c'est-à-dire, comme nous le verrons, pour les nanotubes métalliques. Le nombre total d'atomes dans une cellule unité est donné par :

$$N_{\text{cell}} = \frac{4(l^2 + m^2 + lm)}{d_r}. \quad (1.5)$$

1.4.2 Structure électronique

Pour présenter les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, nous procédons par étapes. Nous partons de la structure électronique de l'atome de carbone et observons ce qu'elle devient lorsque cet atome fait partie d'un réseau de graphène. Enfin, nous étudions ce qui arrive lorsque l'on enroule le réseau de graphène pour former un nanotube.

Structure électronique de l'atome de carbone et du graphène

La structure électronique d'un atome de carbone isolé est $1s^2 2s^2 2p^2$. Les atomes de carbone possèdent donc deux électrons de coeur et quatre électrons sur la couche externe.

Dans le plan de graphène, l'orbitale $2s$ s'hybride avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ pour former trois orbitales sp^2 , qui assurent autant de liaisons σ à 120° avec les trois plus proches voisins de l'atome. Le quatrième électron de valence se retrouve dans une orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de graphène et est susceptible de participer à une double liaison (Figure 1.6). En fait, la conjugaison de ces doubles liaisons sur toute la feuille de graphène conduit à la formation d'une orbitale moléculaire π géante, délocalisée sur tout le plan.

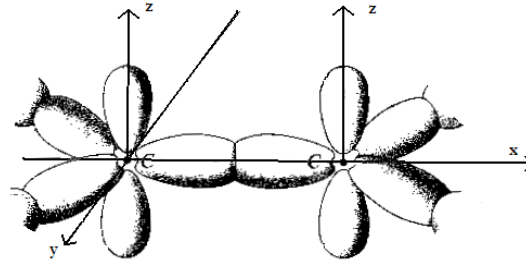


FIG. 1.6 – Liaison entre deux atomes de carbone dans une feuille de graphène. Dans le plan du graphène (plan x-y), les trois orbitales sp^2 assurent trois liaisons σ avec les voisins de l'atome. Perpendiculairement à ce plan (axe z), on observe les orbitales $2p_z$. La conjugaison de celles-ci conduit à la formation d'une orbitale moléculaire π géante délocalisée sur tout le plan (non représentée ici). [51]

Un calcul de la structure de bandes du graphène — qui peut se réaliser par la méthode dite des liaisons fortes — montre qu'il s'agit d'un semi-métal, dont les bandes de valence (bande π) et de conduction (bande π^*) se croisent aux points K de la zone de Brillouin (Figure 1.7).

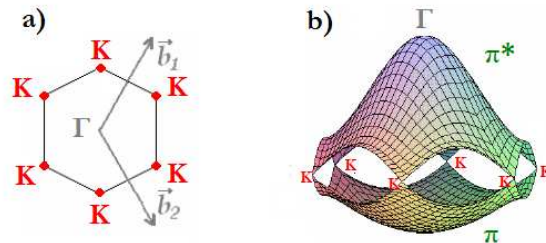


FIG. 1.7 – (a) Zone de Brillouin d'une feuille de graphène. (b) Structure de bande au voisinage du niveau de Fermi d'une feuille de graphène. Les bandes de valence et de conduction se croisent aux points K de la zone de Brillouin.

Le modèle du feuillet graphitique

Une fois la feuille de graphène enroulée en tubule, sa structure électronique est modifiée par divers effets de courbure. Par exemple, les orbitales π et σ sont plus ou moins hybridées. Pour des nanotubes de rayon suffisamment grand, on peut négliger ces effets de courbure. On considère alors qu'un électron dans un nanotube est équivalent à un électron dans un plan de graphène infini, auquel on aurait appliqué des conditions aux limites périodiques le long du vecteur circonférence \vec{C}_h .

Cette méthode, appelée modèle du feuillet graphitique, est approximative, mais a l'avantage d'être extrêmement simple et de donner un bon aperçu des propriétés électroniques des nanotubes.

Structure électronique d'un nanotube de carbone

Pour calculer la structure de bande d'un nanotube, nous partons donc de la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ d'un électron dans une feuille de graphène infinie. Le théorème de Bloch nous précise que cette fonction d'onde peut s'écrire sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{avec } u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall \vec{T}, \quad (1.6)$$

où \vec{T} est un vecteur du réseau de Bravais hexagonal du graphène.

Imposons à cette fonction d'onde des conditions aux limites périodiques le long du vecteur circonférence \vec{C}_h :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

$$\Leftrightarrow e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{C}_h)} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Or $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ car \vec{C}_h est un vecteur du réseau de Bravais du graphène. On peut alors simplifier $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ membre à membre, et on a :

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{C}_h)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.9)$$

$$\Leftrightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} - 1) = 0 \quad (1.10)$$

$$\Leftrightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} = 1 \quad (1.11)$$

$$\Leftrightarrow \vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q \quad \forall q \in \mathbb{Z}. \quad (1.12)$$

En terme de structure de bande, l'enroulement d'une feuille de graphène pour former un nanotube correspond donc à un échantillonnage de sa zone de Brillouin. Les valeurs permises de \vec{k} sont celles qui satisfont à la relation 1.12. Notons que cet échantillonnage, et les propriétés physiques qui en découlent, dépendent

uniquement de la valeur du vecteur chiral \vec{C}_h , c'est-à-dire des indices de Hamada l et m du nanotube. Ce lien étroit entre paramètres structuraux et propriétés électroniques est une particularité remarquable des nanotubes de carbone. Elle est particulièrement frappante lorsqu'on étudie le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes.

Caractère métallique ou semi-conducteur d'un nanotube en fonction de ses indices de Hamada

Les valeurs du vecteur d'onde \vec{k} permises, définies par l'équation 1.12, constituent dans l'espace réciproque une famille de droites parallèles. En fonction de la valeur des indices de Hamada du nanotube, celles-ci peuvent ne pas intercepter les points K de la zone de Brillouin, où se croisent les bandes de valence et de conduction, entraînant l'apparition d'une bande interdite.

Une étude plus approfondie montre que les nanotubes de carbone peuvent présenter trois types de comportement électronique en fonction de leurs indices de Hamada l et m :

- Les **nanotubes métalliques**, pour lesquels $l = m$.
- Les **nanotubes à faible gap**, pour lesquels $l - m = 3q \quad \forall q \in \mathbb{N}_0$. La largeur de leur gap dépend de leur rayon et de leur chiralité et dépasse rarement les 20 meV. Dans la pratique, ils sont donc considérés comme métalliques à température ambiante.
- Les **nanotubes semi-conducteurs**, pour toutes les autres valeurs de l et m . Ils présentent une bande interdite de l'ordre de l'eV pour un nanotube de rayon proche du nanomètre, et celle-ci décroît avec le rayon.

La figure 1.8 illustre ces résultats par les graphes de densité d'état de divers nanotubes de carbone.

Les nanotubes pour lesquels $l - m = 3q \quad \forall q \in \mathbb{N}$ présentent une densité d'état constante et non nulle au niveau de Fermi. Cela permet aux électrons π de se déplacer facilement sur d'autres sites atomiques, en réponse à un champ électrique externe. C'est le principe de conduction d'électricité typique des matériaux métalliques.

Les autres nanotubes présentent bien quant à eux un gap, qui empêche ce mécanisme de conduction.

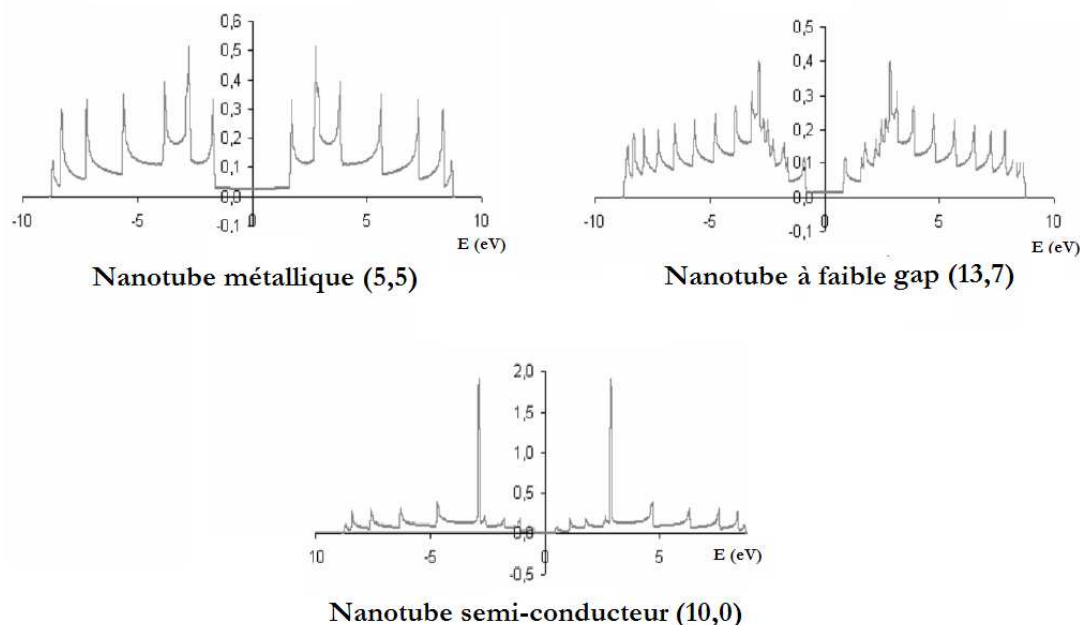


FIG. 1.8 – Densités d'états π de nanotubes ouverts (5,5), (13,7) et (10,0) calculées par R. Langlet à partir d'un code créé par Ph.Lambin.

Nous considérerons que les nanotubes assemblés en fagots ou en multiparois conservent généralement, dans ces structures, leur caractère métallique ou semi-conducteur. Précisons, tout de même, qu'il a été observé, par exemple, que des nanotubes chaise (donc métalliques) deviennent semi-métalliques, voir semi-conducteurs, dans des multiparois, pour certaines positions relatives des parois [52].

Enfin, signalons que la molécule de C_{60} présente un caractère métallique à cause de la délocalisation des orbitales π .

Tableau récapitulatif

Le tableau de la page suivante reprend les principales propriétés structurales et électroniques présentées dans cette section, et auxquelles nous nous référerons souvent dans la suite de ce mémoire.

PROPRIETES STRUCTURALES		
<i>Symbole</i>	<i>Dénomination</i>	<i>Expression mathématique</i>
l, m	Indices de Hamada	$l \in N_0, -l \leq m \leq l$
L	Longueur du nanotube	L
d_{C-C}	Distance entre deux atomes de carbone	$1,42 \text{ \AA}$
R	Rayon du nanotube	$R = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} d_{C-C} \sqrt{l^2 + lm + m^2}$
θ	Angle de chiralité	$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{2l+m}$
T	Longueur de la cellule unité ou périodicité axiale	$T = \frac{3d_{C-C}\sqrt{l^2+m^2+lm}}{d_r}$
N_{cell}	Nombre total d'atomes par cellule unité	avec $d_r = \begin{cases} 3PGCD(l, m) & \text{si } l - m \text{ est multiple de } 3 \\ PGCD(l, m) & \text{sinon} \end{cases}$ $N_{\text{cell}} = \frac{4(l^2+m^2+lm)}{d_r}$
<i>Chiralité du nanotube</i>		
Nanotube chaise — $\theta = 30^\circ$		
Nanotube zig-zag — $\theta = 0^\circ$		
Nanotube chiral — $0^\circ < \theta < 30^\circ$		
$l = m$ l quelconque, $m = 0$ $l \neq m \neq 0$		

PROPRIETES ELECTRONIQUES	
<i>Condition sur l et m</i>	<i>Type de nanotube</i>
$l - m = 3n, \forall n \in \mathbb{N}$	Nanotube métallique
$l - m \neq 3n, \forall n \in \mathbb{N}$	Nanotube semi-conducteur

TAB. 1.1 – Principales propriétés structurales et électroniques des nanotubes de carbone en fonction des paramètres l, m .

Chapitre 2

Modèle semi-empirique de charges et de dipôles

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle semi-empirique, développé par Alexandre Mayer [53, 54], utilisé pour étudier la réponse de nanotubes de carbone à un champ électrique externe. Après une description de l'intérêt et du principe de ce modèle, nous abordons, à travers un cas simple, son formalisme [55] et l'implémentation numérique qui en est faite. Nous terminons par montrer comment nous avons adapté ce modèle, afin d'étudier certaines propriétés particulières des nanotubes de carbone.

2.1 Intérêt et principe

Les phénomènes mis en jeu, lorsqu'un champ électrique agit sur des nanotubes, relèvent de la mécanique quantique. Il apparaît donc évident d'utiliser des techniques basées sur celle-ci, lorsque l'on veut modéliser ces phénomènes. Néanmoins, ces techniques peuvent manquer de souplesse et s'avérer extrêmement gourmandes en temps de calcul, lorsqu'elles doivent s'accommoder aux conditions expérimentales complexes, rencontrées dans les applications des nanotubes.

Devant ces difficultés, il peut être intéressant d'utiliser un modèle semi-empirique. Comme son nom l'indique, ce type de modèle fait intervenir des paramètres calibrés, de façon à reproduire des résultats expérimentaux admis. La physique contenue dans ces paramètres est donc mise de côté, et l'on peut traiter plus aisément les phénomènes physiques qui nous intéressent vraiment.

S'il est moins précis et moins rigoureux qu'un modèle basé sur la mécanique quantique, un tel modèle est aussi plus souple et permet de considérer des systèmes plus grands, tout en nécessitant moins de ressources en calcul. De plus, le modèle semi-empirique développé ici, permet de traiter directement des grandeurs qui intéressent les expérimentateurs, comme la charge et la polarisation.

Ce modèle résume les effets d'un champ électrique sur un nanotube à deux

phénomènes :

- La **polarisation des atomes de carbone**, c'est-à-dire une délocalisation plus ou moins forte du nuage électronique σ , fortement lié au noyau de l'atome, par rapport à ce noyau.
- Si le nanotube est métallique, un phénomène de conduction électrique apparaît. À l'équilibre, certains atomes de carbone possèdent ainsi **une charge nette**.

Le principe du modèle est alors de décrire au mieux le nanotube, lorsque ces deux phénomènes sont à l'équilibre. Pour cela, on en représente chaque atome i , par la superposition d'une charge de valeur q_i et d'un dipôle de moment dipolaire \vec{p}_i . Mathématiquement, il s'agit des deux premiers termes du développement multipolaire de sa densité de charge.

Pour déterminer les valeurs des q_i et des \vec{p}_i qui décrivent au mieux le nanotube, on calcule l'énergie électrostatique d'une telle distribution de charges et de dipôles, soumis aux champs électriques externes considérés. Les valeurs des q_i et des \vec{p}_i sont alors celles qui minimisent cette énergie électrostatique totale, puisqu'elles correspondent ainsi à une situation d'équilibre stable.

Ce modèle utilise donc une représentation purement électrostatique d'un nanotube soumis à un champ électrique. Sa formulation est donc relativement simple et peut s'adapter aisément à des configurations complexes.

Nous avons choisi de décrire chaque charge q_i et les deux charges qui constituent chaque dipôle \vec{p}_i , par des distributions gaussiennes de charge. À l'heure de débiter ce mémoire, nous ne disposions pas d'un formalisme capable de calculer l'énergie électrostatique d'une telle distribution de charges et de dipôles gaussiens. Nous avons donc évalué l'énergie électrostatique de la distribution $\{q_i, \vec{p}_i\}$ en représentant ces q_i et \vec{p}_i par des charges et de dipôles ponctuels. Nous avons ensuite corrigé l'expression trouvée, de manière à approcher la valeur de l'énergie électrostatique d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens. Avant de décrire rigoureusement le formalisme du modèle et donc de calculer la valeur de l'énergie électrostatique pour des charges et des dipôles ponctuels, précisons comment la valeur de cette énergie devra être modifiée pour approcher celle d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens.

2.2 Normalisation des distances

La méthode que nous avons utilisée pour corriger la valeur de l'énergie électrostatique pour des charges et des dipôles ponctuels, afin d'approcher celle d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens, est le schéma de normalisation des distances développé par Jensen [56]. Nous présentons ici ce schéma de normalisation des distances.

Considérons donc que chaque charge q_i et les charges $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$, qui constituent chaque dipôle \vec{p}_i , sont représentées par des densités gaussiennes de charges de la forme :

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{q_i}{\pi^{3/2} R^3} \exp\left(\frac{-|\vec{r} - \vec{r}_i|^2}{R^2}\right), \quad (2.1)$$

où R est appelé rayon de ces gaussiennes.

Lorsque l'on évaluera l'énergie électrostatique totale de la distribution $\{q_i, \vec{p}_i\}$, on calculera nécessairement l'énergie potentielle d'interaction entre deux de ces distributions gaussiennes de charge. Celle-ci vaut [56] :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_i(\vec{r}_1) \rho_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| / \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Comparons cette expression avec celle que l'on obtient si l'on calcule l'énergie d'interaction entre deux charges ponctuelles q_i et q_j :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Les expressions sont identiques à la seule différence que, dans le cas des gaussiennes, la distance a été normalisée par $\operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)$.

Le schéma de normalisation proposé par Jensen consiste alors à calculer l'énergie électrostatique totale de la distribution $\{q_i, \vec{p}_i\}$ en considérant des charges ponctuelles, et en normalisant les distances interatomiques par $\operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)$.

Ce formalisme hybride décrit donc de manière exacte l'interaction entre deux charges gaussiennes. Mais insistons sur le fait que normaliser les distances ne permet d'obtenir qu'une valeur approximative de l'énergie d'interaction entre deux dipôles gaussiens, et entre un dipôle et une charge gaussienne.

Utiliser ce schéma de normalisation permet, en outre, de profiter de la formulation mathématique simple des interactions entre charges ponctuelles, tout en réduisant les divergences qui apparaissent en utilisant de telles distributions discontinues de charge. Par ailleurs, cela permettra également d'introduire la notion de self-énergie des charges q_i , associées aux atomes.

Par la suite, nous utilisons la notation suivante dans toutes les équations :

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (2.4)$$

$$\bar{r}_{ij} = \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)}. \quad (2.5)$$

2.3 Description rigoureuse du formalisme pour un nanotube métallique isolé

Nous décrivons maintenant l'utilisation concrète de notre modèle, en l'appliquant dans le cas simple de l'étude d'un nanotube métallique isolé dans le vide. Quelle que soit la structure étudiée, la mise en oeuvre de ce modèle se réalise en quatre parties :

1. On définit la **configuration étudiée**, c'est-à-dire la position des atomes dans la structure considérée, le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes étudiés, et la valeur des champs électriques externes.
2. On exprime la valeur de l'**énergie électrostatique de la distribution** de charges et de dipôles ponctuels associée, comme une fonction explicite des valeurs des q_i et \vec{p}_i . Dans l'expression trouvée, on normalise alors toutes les distances interatomiques selon le schéma de normalisation de Jensen.
3. On **détermine les valeurs des q_i et \vec{p}_i** comme étant celles qui minimisent la fonction énergie électrostatique normalisée. On peut imposer des **conditions supplémentaires** au système, comme par exemple la neutralité de la molécule considérée, en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange.
4. A partir des valeurs des q_i et \vec{p}_i ainsi établies, on peut **calculer** diverses **propriétés électroniques** de la molécule étudiée, comme sa polarisabilité, les champs électriques qu'elle produit...

Insistons sur le fait que ce modèle est semi-empirique et qu'il fait donc intervenir des paramètres qui doivent être ajustés, afin de reproduire des résultats expérimentaux admis. Il faut donc, au préalable, utiliser le modèle avec des molécules dont les propriétés électroniques, comme la polarisabilité, sont connues expérimentalement. On peut alors calibrer le modèle et l'utiliser pour étudier d'autres molécules. Celles-ci doivent bien sûr posséder un comportement électronique similaire à celui des molécules utilisées pour la calibration.

Appliquons donc cette procédure, partie par partie, au cas d'un nanotube métallique isolé.

2.3.1 Partie 1 : définition de la configuration étudiée

La première partie de l'application du modèle consiste à définir rigoureusement la configuration étudiée.

Nous nous intéressons à un nanotube métallique isolé dans le vide, formé de N atomes de carbone, et baignant dans un champ électrique externe $\vec{E}(\vec{r})$. Nous définissons un système d'axes orthonormé, dans lequel chaque atome i est repéré par son vecteur position \vec{r}_i .

2.3.2 Partie 2 : calcul de l'expression de l'énergie électrostatique totale

Écrivons maintenant l'énergie électrostatique totale E_{tot} des charges et des dipôles représentant le nanotube, comme une fonction explicite des q_i et des \vec{p}_i . Insistons sur le fait que ce calcul se réalise en considérant des charges et des dipôles ponctuels, et appliquant ensuite la normalisation des distances décrite par Jensen.

Principe de calcul

On considère que l'énergie électrostatique totale des charges et des dipôles est nulle, lorsque les charges sont séparées les unes des autres d'une distance infinie, et que les deux charges opposées formant chaque dipôle sont superposées. E_{tot} correspond alors au travail qu'il faut fournir pour passer d'une telle situation à celle qui décrit le nanotube. La seule force mise en jeu ici est la force de Coulomb, qui est conservative. On peut donc décomposer le passage de la situation d'énergie nulle, à celle qui décrit le nanotube, en une suite d'étapes successives, le travail total à fournir étant la somme des travaux fournis à chaque étape. Ces étapes sont les suivantes :

1. **On calcule la self-énergie des charges**, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour les créer à partir de leurs composantes ponctuelles se trouvant à l'infini. La notion de self-énergie n'a pas de sens pour une charge ponctuelle. Pour cette étape, nous considérons donc exceptionnellement les charges directement comme des distributions gaussiennes, dont nous calculons l'énergie de formation.
2. **On amène une à une chaque charge de l'infini à sa position dans le nanotube**, en tenant compte du champ produit par les charges déjà positionnées.
3. **On porte ces charges au potentiel régnant dans le nanotube**. Les charges modélisent la présence d'électrons ou de trous de conduction supplémentaires sur l'atome. Le potentiel agissant sur ces porteurs de charges est à la fois dû au champ électrique externe, et à l'influence de l'atome qui les accueille.

4. **On crée**, un à un, **chaque dipôle** en séparant les deux charges superposées qui le composent, et on le **porte au potentiel** dû au champ externe, au champ produit par toutes les charges et par les dipôles créés avant lui.

Calculons maintenant les termes de E_{tot} qui correspondent à chacune de ces étapes.

Étape 1 - Self-énergie des charges

Afin de pouvoir calculer la self-énergie de la charge associée à chaque atome i , nous la modélisons, comme nous l'avons fait pour présenter le schéma de normalisation des distances utilisé, par une densité gaussienne de charge totale q_i et de rayon R , de la forme :

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{q_i}{\pi^{3/2} R^3} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_i|^2}{R^2}\right). \quad (2.6)$$

L'énergie de formation d'une distribution continue de charge, définie par une densité $\rho(\vec{r})$, est calculée en annexe (annexe 1 - relation A.7), et vaut :

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

où $V_\rho(\vec{r})$ est le potentiel créé par la distribution de charge en \vec{r} .

Dans le cas de la distribution gaussienne qui nous intéresse, cette énergie de formation devient :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{1i} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_i(\vec{r}) V_{\rho_i}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_i(\vec{r}) \left(\int_{\vec{r}' \neq \vec{r}} \frac{\rho_i(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_i(\vec{r}) \left(\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_i|}{R}\right)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \frac{q_i^2}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi} R^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_i|^2}{R^2}\right) \frac{\text{erf}\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_i|}{R}\right)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|/R} d\vec{r} \\ &= \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \frac{q_i^2}{2}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Le premier terme de E_{tot} est donc la somme des énergies de formation de chaque charge et vaut :

$$E_{tot}^1 = \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{2} q_i^2. \quad (2.9)$$

On remarque, au passage, que ce terme diverge si on en prend la limite pour $R \rightarrow 0$. En d'autres termes, la self-énergie des charges diverge lorsque l'on considère des distributions gaussiennes de rayon nul, c'est-à-dire des charges ponctuelles. Ceci montre l'intérêt de représenter exceptionnellement les charges par des distributions gaussiennes pour le calcul de leur self-énergie.

Étape 2 - Positionnement des charges

L'énergie nécessaire pour amener les unes après les autres les charges ponctuelles de l'infini à leur position dans le nanotube, correspond à l'énergie de formation d'une distribution discrète de charges ponctuelles q_i , positionnées à l'endroit des atomes du nanotube. Cette énergie est calculée en annexe (annexe 1 - relation A.6) et vaut :

$$E_{tot}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_{ji}}. \quad (2.10)$$

Remarquons l'utilisation de la valeur normalisée de la distance entre atomes \bar{r}_{ji} .

Étape 3 - Potentiel ressenti par les charges dans le nanotube

Dans le nanotube, chaque charge q_i est alors soumise au potentiel V^{q_i} . Il est la somme du potentiel produit en \vec{r}_i par le champ externe, et du potentiel dû à l'atome d'accueil. V^{q_i} vaut donc :

$$V^{q_i} = V_{ext}^i + \chi_i, \quad (2.11)$$

où χ_i est l'énergie qu'il faut fournir pour ajouter un électron à un atome de carbone neutre, soit son affinité électronique.

Le troisième terme de E_{tot} est le travail à fournir pour élever toutes les charges q_i au potentiel V^{q_i} , et vaut donc :

$$E_{tot}^3 = \sum_{i=1}^N q_i (V_{ext}^i + \chi_i). \quad (2.12)$$

Étape 4 - Création des dipôles

Dans cette dernière étape, nous créons, les uns à la suite des autres, chaque dipôle, alors que toutes les charges sont déjà positionnées.

Dans la situation initiale, les deux charges composant le dipôle \vec{p}_i associé à un atome i du nanotube sont superposées. Cela décrit parfaitement l'atome lorsqu'il n'est soumis à aucun champ local. Les barycentres des charges positives (noyau) et négatives (nuage électronique) sont superposés et l'atome ne présente aucun dipôle permanent. Un fois soumis à un champ local, l'atome se polarise. En première approximation, on peut admettre que le moment dipolaire induit \vec{p}_i est proportionnel au champ local subi par l'atome :

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_{local}^i. \quad (2.13)$$

Le paramètre α correspond à la polarisabilité de l'atome. Souvent, on choisit une expression tensorielle pour α , afin de rendre compte de son éventuelle anisotropie. Ainsi, dans un plan de graphène, la polarisabilité de chaque atome est un tenseur diagonal, dans le repère constitué de deux axes dans le plan du graphène, et d'un axe perpendiculaire à ce plan :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Dans les limites du modèle du feuillet graphitique (on néglige les effets de courbure), on peut utiliser une polarisation similaire pour un atome dans un nanotube de carbone. Les deux composantes $\alpha_{//}$ y définissent alors la polarisabilité dans le plan tangent au nanotube et passant par l'atome, tandis que la composante α_{\perp} définit la polarisabilité perpendiculairement à ce plan. Le tenseur de polarisabilité de chaque atome n'est donc diagonal que dans un repère local associé à l'atome. Dans le repère global que nous utilisons, chaque atome possède donc un tenseur de polarisabilité α_i symétrique, qui lui est propre.

L'énergie nécessaire à la création d'un dipôle est calculée en annexe (annexe 2 - équation A.12) et s'exprime en fonction de l'inverse du tenseur de polarisabilité de l'atome qu'il décrit comme :

$$E_{tot}^{41i} = \frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i. \quad (2.15)$$

L'énergie de formation de tous les dipôles vaut alors :

$$E_{tot}^{41} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i, \quad (2.16)$$

Chaque fois qu'un des dipôles est créé, il faut alors le porter au potentiel dû à la présence du champ externe, des charges, et des dipôles qui ont été créés avant lui.

L'énergie potentielle d'un dipôle \vec{p}_i baignant dans un champ électrique est simplement la somme des énergies potentielles des charges $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$ qui le composent.

De ce fait, l'énergie potentielle d'interaction du dipôle \vec{p}_i , avec le champ électrique produit par la charge q_i , associée au même atome, est nulle par symétrie.

On montre en annexe (annexe 3 - équation A.19) que l'énergie potentielle d'un dipôle \vec{p} baignant dans un champ électrique \vec{E} vaut $-\vec{p} \cdot \vec{E}$. L'énergie du dipôle \vec{p}_i dans le champ produit par les autres charges, les dipôles créés avant lui et le champ externe vaut donc :

$$E_{tot}^{42i} = -\vec{p}_i \cdot \left(\vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{i-1} \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) \right), \quad (2.17)$$

où $\vec{E}_{ext}(\vec{r}_i)$ est la valeur du champ électrique externe sur l'atome i,

où $\vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{(\vec{r}_{ij})^2} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le champ électrique créé par la charge q_j sur l'atome i,

où $\vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-\vec{p}_j}{(\vec{r}_{ij})^3} + \frac{3 \left(\vec{p}_j \cdot \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}{(\vec{r}_{ij})^3} \right)$ est le champ électrique créé par le dipôle \vec{p}_j sur l'atome i.

Insistons sur le fait que les dipôles sont créés les uns à la suite des autres, le dernier terme de E_{tot}^{42i} représente donc l'énergie potentielle du dipôle \vec{p}_i , dans le champ produit par les dipôles créés avant lui. On a supposé implicitement que les dipôles étaient créés par ordre d'indice i croissant, ce qui explique que la somme dans ce dernier terme se termine à i-1.

L'énergie potentielle totale des dipôles E_{tot}^{42} est la somme des contributions individuelles :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{42} = & - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (2.18)$$

De nouveau, la somme dans le dernier terme se termine à i-1, car on a supposé implicitement que les dipôles étaient créés par ordre d'indice i croissant. En fait,

cette notation est ambiguë, car la valeur de ce dernier terme ne dépend pas réellement de l'ordre dans lesquels les dipôles ont été créés. En effet, l'énergie potentielle emmagasinée, une fois tous les dipôles créés, ne peut dépendre de l'ordre dans lesquels ces dipôles ont été créés. Un raisonnement similaire à celui effectué avec les charges en annexe A, montre que l'on peut récrire ce terme de façon à ce que l'expression de E_{tot} ne dépende plus de l'ordre de création des dipôles :

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i). \quad (2.19)$$

Finalement, l'énergie potentielle totale des dipôles E_{tot}^{42} vaut :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{42} = & -\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Expression de l'énergie totale du système

Tous les termes de E_{tot} calculés, on peut finalement écrire sa valeur comme une fonction explicite des q_i et \vec{p}_i :

$$E_{tot} = E_{tot}(q_1, \dots, q_N, p_{1x}, \dots, p_{Nx}, p_{1y}, \dots, p_{Ny}, p_{1z}, \dots, p_{Nz}) \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} = & \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{2} q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^N q_i (V_i + \chi_i) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned}
= & \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{2} q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^N q_i (V_i + \chi_i) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 (\bar{r}_{ij})^2} \frac{\vec{p}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{(\bar{r}_{ij})^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\vec{p}_i \cdot \left[\left(\vec{p}_j \cdot \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]}{(\bar{r}_{ij})^3} \right\}. \quad (2.23)
\end{aligned}$$

2.3.3 Partie 3 : calcul des valeurs des charges et des dipôles

Nous venons d'établir l'expression de l'énergie électrostatique totale du nanotube métallique isolé, et pouvons maintenant aborder la troisième partie de l'utilisation du modèle, le calcul des valeurs des charges q_i et des dipôles \vec{p}_i .

Minimisation de l'énergie électrostatique totale

Les valeurs des q_i et \vec{p}_i recherchées sont celles qui minimisent la valeur de E_{tot} . Comme E_{tot} en est une fonction quadratique, la minimisation ne pose aucun problème et se réalise par la méthode classique d'annulation des dérivées partielles premières. Les valeurs des q_i et \vec{p}_i sont donc celles qui satisfont au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_{tot}}{\partial q_k} = 0 \\ \frac{\partial E_{tot}}{\partial p_{kx}} = 0 \\ \frac{\partial E_{tot}}{\partial p_{ky}} = 0 \\ \frac{\partial E_{tot}}{\partial p_{kz}} = 0 \end{cases} \quad \forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N. \quad (2.24)$$

Pour plus de facilité, nous utilisons une notation vectorielle équivalente :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_{tot}}{\partial q_k} = 0 \\ \frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{p}_k} = 0 \end{cases} \quad \forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N. \quad (2.25)$$

En remplaçant E_{tot} par la valeur calculée à l'équation 2.23, ce système devient :

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{R} \right) q_k + \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\bar{r}_{ik}} \right) q_i - \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{ik})^2} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) \cdot \vec{p}_i = -V_k - \chi_k \\ - \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{ik})^2} \frac{\vec{r}_k - \vec{r}_i}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} \right) q_i + \alpha_k^{-1} \vec{p}_k - \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-1}{(\bar{r}_{ik})^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \left(\frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right)}{(\bar{r}_{ik})^3} \right) \vec{p}_i = \vec{E}_{ext} \end{cases}$$

$\forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N. \quad (2.26)$

Les valeurs recherchées des q_i et des \vec{p}_i correspondent donc à l'unique solution de ce système de $4N$ équations linéaires, symétriques et non homogènes à $4N$ inconnues.

Contrainte sur la charge totale du nanotube

Lorsque l'on étudie une molécule isolée, il est intéressant de pouvoir choisir la valeur de la charge totale portée par la molécule. Cela permet par exemple d'imposer la neutralité du nanotube étudié. On doit donc imposer que :

$$\sum_{i=1}^N q_i = Q_{tot} \quad (2.27)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^N q_i - Q_{tot} = 0. \quad (2.28)$$

Pour tenir compte de cette contrainte supplémentaire, nous utilisons le principe des multiplicateurs de Lagrange. Nous ne minimisons donc plus E_{tot} , mais bien une nouvelle fonction f définie par :

$$f = E_{tot} + \lambda \left(\sum_{i=1}^N q_i - Q_{tot} \right). \quad (2.29)$$

Cette minimisation se réalise par rapport aux q_i , \vec{p}_i et au multiplicateur de Lagrange λ . On obtient un nouveau système d'équations avec une équation et une inconnue supplémentaire :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial q_k} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial \vec{p}_k} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial \lambda} = 0 \end{cases} \quad \forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N. \quad (2.30)$$

Qui donne, explicitement :

$$\begin{cases}
\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{R} \right) q_k + \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\bar{r}_{ik}} \right) q_i + \lambda - \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{ik})^2} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) \cdot \vec{p}_i = -V_k - \chi_k \\
\sum_{i=1}^N q_i = Q_{tot} \\
- \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{ki})^2} \frac{\vec{r}_k - \vec{r}_i}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} \right) q_i + \alpha_k^{-1} \vec{p}_k - \sum_{i \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-1}{(\bar{r}_{ik})^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \left(\frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right)}{(\bar{r}_{ik})^3} \right) \vec{p}_i = \vec{E}_{ext}
\end{cases}$$

$\forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N. \quad (2.31)$

La signification physique du multiplicateur de Lagrange λ se comprend en développant la première des trois équations du système 2.30 :

$$\frac{\partial f}{\partial q_k} = 0 \quad (2.32)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \left(E_{tot} + \lambda \left(\sum_{i=1}^N q_i - Q_{tot} \right) \right)}{\partial q_k} = 0 \quad (2.33)$$

$$\Leftrightarrow \lambda = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial q_k} \quad (2.34)$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \frac{\partial E_{tot}}{\partial (-q_k)} = \mu_{nanotube} \quad (2.35)$$

$$\forall k \text{ tel que } k = 1 \dots N,$$

λ mesure donc la variation d'énergie interne du nanotube pour une variation de sa charge électronique. λ peut donc ici s'assimiler au potentiel chimique $\mu_{nanotube}$ du nanotube.

2.3.4 Paramétrisation

Les coefficients du système d'équation 2.31, qui permet de calculer les q_i et les \vec{p}_i , font intervenir non seulement des paramètres qui dépendent de la configuration étudiée (position des atomes, champ électrique externe et charge totale du nanotube), mais également deux autres paramètres R et α . Ces deux derniers constituent les paramètres ajustables du modèle semi-empirique, et seront donc calibrés pour reproduire divers résultats expérimentaux et théoriques admis.

Physique contenue dans les paramètres empiriques

L'attrait d'un modèle semi-empirique est de pouvoir « oublier » les parties de la physique du problème qui ne nous intéressent pas directement, en les « rangeant » dans des paramètres ajustables expérimentalement. Jetons, tout de même, un bref coup d'oeil à la physique cachée dans les paramètres R et α .

Le paramètre R est le rayon des densités gaussiennes de charges, utilisées pour calculer l'énergie de formation des charges. Il est inversement proportionnel à cette énergie de formation, et détermine donc la facilité avec laquelle une charge nette peut s'accumuler sur un atome. Plus R est petit, et plus il faudra d'énergie pour associer une même charge q_i à un atome.

La signification du tenseur de polarisabilité α des atomes de carbone est bien plus aisée à comprendre. α traduit l'aptitude que présente chaque atome considéré à se polariser en présence d'un champ électrique externe.

Calibration du modèle semi-empirique

Pour calibrer le modèle, des structures proches de celles que nous désirons étudier, pour lesquelles certaines propriétés électroniques ont déjà été établies expérimentalement ou théoriquement, sont considérées. On utilise ainsi la polarisabilité des fullerènes de C_{60} et de C_{70} [57, 58, 59, 60, 61], la polarisabilité transverse par unité de longueur de nanotubes métalliques et semi-conducteurs [62], ainsi que le rapport entre champs électriques internes et externes ressentis par toutes ces structures [62].

Les paramètres R et α sont ajustés afin que le modèle reproduise au mieux ces différentes valeurs. Les valeurs de R et α retenues ont été déterminées par le docteur Alexandre Mayer, et sont synthétisées dans le tableau 2.1. Ce tableau reprend également les valeurs de R et α pour des nanotubes semi-conducteurs. Nous reparlerons de ces nanotubes par la suite, précisons simplement que leurs atomes sont décrits uniquement par des dipôles, et que le paramètre R n'intervient alors que dans la normalisation des distances.

	Nanotube métallique	Nanotube semi-conducteur
R	0,652467651367188 Å	0,6745751953125 Å
$\alpha_{//}$	0,859999847412109 Å ³	0,9000046253204346 Å ³
α_{\perp}	2,570000000000000 Å ³	2,249994754791259 Å ³

TAB. 2.1 – Valeurs des paramètres empiriques R et α

Les composantes de α sont bien sûr exprimées dans la base atomique où ce tenseur est diagonal.

Abordons maintenant l'implémentation numérique du modèle qui vient d'être présenté.

2.4 Implémentation numérique pour un nanotube métallique isolé

Le programme que nous avons développé afin de pouvoir appliquer le modèle décrit précédemment procède en trois étapes :

1. Le programme permet à l'utilisateur de définir la configuration qu'il désire étudier. Dans le cas qui nous occupe, il s'agit uniquement du type et de la charge totale du nanotube, ainsi que la valeur du champ externe. Pour des configurations plus complexes, d'autres paramètres doivent être spécifiés. Le programme peut alors initialiser les coefficients du système d'équations dont les q_i et \vec{p}_i sont solutions.
2. Le programme résout le système d'équation ainsi initialisé, et obtient la valeur des q_i et \vec{p}_i .
3. Enfin, le programme présente à l'utilisateur un résumé clair de la configuration choisie et des résultats obtenus.

Étudions ces étapes plus en détail.

2.4.1 Initialisation de la configuration étudiée

L'utilisateur fournit au programme la charge totale imposée, les indices de Hamada l et m et le nombre de cellules unités N du nanotube qu'il désire étudier. Ces trois dernières données définissent entièrement le nombre et la position des atomes dans le nanotube, qui sont alors calculés géométriquement.

L'utilisateur fournit également la forme de la dépendance spatiale du champ électrique externe. Dans le cadre des applications étudiées, celui-ci sera toujours considéré comme constant. La valeur de ses trois composantes sont définies par l'utilisateur au début du programme.

2.4.2 Résolution du système d'équations

Le système carré d'équations linéaires symétriques non homogènes dont les q_i et \vec{p}_i sont solutions, peut se récrire matriciellement sous la forme classique :

$$A\vec{x} = \vec{b}. \quad (2.36)$$

La matrice A et le vecteur \vec{b} contiennent les données du problème, ils ne dépendent que la configuration et des paramètres empiriques choisis. Mathématiquement, A est une matrice carrée $(4N + 1) \times (4N + 1)$ remplie par les coefficients des q_i , λ et \vec{p}_i . \vec{b} un vecteur dont les $4N+1$ composantes spécifient le second membre de chacune des $4N+1$ équations du système à résoudre.

\vec{x} est l'inconnue à déterminer dans le cadre du problème. Il s'agit d'un vecteur à $4N+1$ composantes contenant les valeurs des charges q_i , de λ , et des moments dipolaires \vec{p}_i .

Le programme calcule la valeur du vecteur \vec{x} à partir de la matrice A et du vecteur \vec{b} initialisés précédemment et détermine ainsi la valeur des q_i et \vec{p}_i , correspondant au problème défini par l'utilisateur.

Renormalisation préalable

Une fois la matrice A et le vecteur \vec{b} initialisés, nous ne résolvons pas directement le système d'équations $A\vec{x} = \vec{b}$, mais procédons d'abord à une renormalisation de celui-ci, afin d'éviter les instabilités numériques. En effet, l'écriture de ce système en terme d'ordres de grandeur (Equation 2.37) montre que celui-ci fait intervenir de nombreux coefficients d'ordre de grandeur très différents, jusqu'à un facteur 10^{50} .

$$\begin{pmatrix} 10^{19} & 1 & 10^{29} \\ 1 & 0 & 0 \\ 10^{29} & 0 & 10^{39} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_i \\ \lambda \\ \vec{p}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 10^{-19} \\ 10^{10} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Cela pose de gros problèmes de représentation en mémoire, la précision machine étant limitée à un facteur 10^{16} , ce qui rend cette formulation de l'algorithme instable. Pour contourner cette difficulté, remarquons que le système :

$$A\vec{x} = \vec{b}, \quad (2.38)$$

est tout à fait équivalent à :

$$N_1 A N_2^{-1} N_2 \vec{x} = N_1 \vec{b}. \quad (2.39)$$

En choisissant astucieusement les matrices N_1 et N_2 , afin que le nouveau système

$$A' \vec{x}' = \vec{b}', \quad (2.40)$$

avec $A' = N_1 A N_2^{-1}$, $\vec{x}' = N_2 \vec{x}$ et $\vec{b}' = N_1 \vec{b}$, soit stable, on évitera l'instabilité en résolvant d'abord ce système, puis en calculant \vec{x} à partir de \vec{x}' via la relation $\vec{x} = N_2^{-1} \vec{x}'$.

En pratique nous utiliserons la renormalisation suivante (où N_1 et N_2 sont diagonales) :

$$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 10^{19} & & \\ & & 10^{-10} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 10^{19} & 1 & 10^{29} \\ 1 & 0 & 0 \\ 10^{29} & 0 & 10^{39} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 10^{19} & & \\ & & 10^{-10} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 10^{-19} & & \\ & & 10^{10} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_i \\ \lambda \\ \vec{p}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 10^{19} & & \\ & & 10^{-10} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 10^{-19} \\ 10^{10} \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

N_1 A N_2^{-1} N_2 \vec{x} N_1 \vec{b}

qui se réduit au système suivant :

$$\begin{pmatrix} 10^{19} & 10^{19} & 10^{19} \\ 10^{19} & 0 & 0 \\ 10^{19} & 0 & 10^{19} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_i' \\ \lambda' \\ \vec{p}_i' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$A' \quad \vec{x}' \quad \vec{b}'$

Les ordres de grandeur sont ici bien plus homogènes, ce qui réduit drastiquement les instabilités.

Résolution

Le principe fondamental de résolution d'un système $A\vec{x} = \vec{b}$ est la « méthode de substitution » bien connue, également appelée élimination de Gauss.

La formalisation de cette méthode, sous forme algorithmique exploitable numériquement, est relativement simple. Néanmoins, pour autant que l'on veuille étudier des structures un tant soit peu complexes, le système à résoudre présente rapidement plusieurs milliers d'inconnues et tout autant d'équations. Il s'avère donc fondamental d'utiliser un algorithme efficace, stable et minimisant l'utilisation mémoire. Au cours des années, de nombreuses méthodes ont été développées à cette fin, tirant notamment parti d'éventuelles spécificités structurales de la matrice des coefficients A .

Nous utiliserons pour notre part la sous-routine DSYSV de LAPACK [63], optimisée pour le traitement de systèmes dont la matrice des coefficients A est symétrique et réelle. Cette sous-routine reçoit en entrée la matrice des coefficients A et le vecteur des seconds membres \vec{b} . Elle factorise ensuite la matrice A comme $A = UDU^T$, où U est le produit d'une matrice de permutation et d'une matrice triangulaire, U^T sa transposée, et D une matrice symétrique et diagonale par blocs, d'ordre 1 ou 2. Elle résout d'abord le système $(UD)\vec{y} = \vec{b}$ et fournit enfin en sortie \vec{x} en résolvant le système $U^T\vec{x} = \vec{y}$. Cette sous-routine assure la gestion d'éventuelles erreurs comme un mauvais conditionnement ou la singularité de la matrice A .

2.4.3 Affichage des résultats

Une fois le système résolu, un fichier de sortie est créé. Il reprend date et heure de création, paramètres choisis par l'utilisateur, position de chaque atome et valeur des q_i et \vec{p}_i correspondants, ainsi que le potentiel chimique, la charge et la polarisabilité moléculaire totale du nanotube. La structure de ces fichiers est voulue la plus claire et la plus simple possible, afin de permettre une gestion aisée des résultats obtenus, et une réutilisation de ces fichiers pour des calculs ultérieurs.

2.5 Généralisations apportées

Dans le chapitre trois, nous utilisons le modèle, pour étudier diverses structures complexes à base de nanotubes de carbone. Nous présentons maintenant, de manière synthétique, comment nous généralisons la formulation que nous venons d'établir, afin de tenir compte des contraintes requises pour l'étude de ces structures.

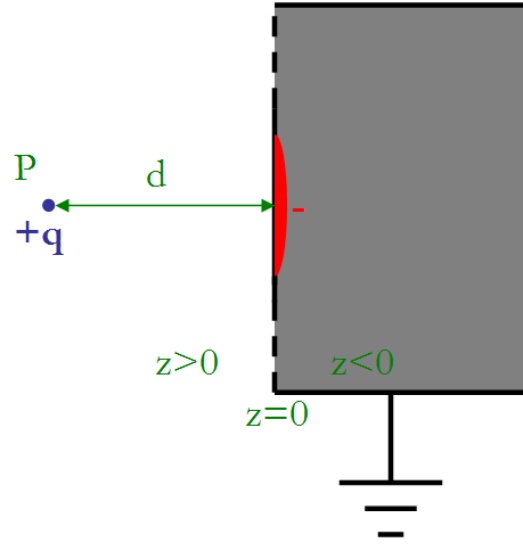
2.5.1 Présence d'une surface métallique

L'objectif du modèle développé est d'évaluer la réponse d'un nanotube à un champ externe. Néanmoins, le champ qui nous préoccupe ne possède pas toujours une expression mathématique simple, comme nous l'avons supposé jusqu'à présent. C'est le cas lorsque l'on considère le champ produit par une surface métallique sur laquelle on dépose le nanotube. Considérer la présence d'une telle surface, permet de reproduire les conditions d'utilisation d'un nanotube en émission de champ.

Supposons le demi-espace $z \leq 0$ occupé par un matériau métallique de potentiel nul, et le nanotube positionné de façon à ce que son axe soit parallèle à la surface de ce métal. Comment modifier l'expression de l'énergie électrostatique totale, pour tenir compte, simplement, du champ électrique exercé par le métal, sur les charges et les dipôles ? Il existe une réponse simple à cette question, il s'agit de la méthode des images électriques que nous présentons maintenant.

La méthode des images

Formalisons le problème ainsi : quel est le potentiel ressenti à l'équilibre par une charge ponctuelle q statique, placée au point P , à une distance d d'un demi-espace conducteur mis à la terre ? La réponse est complexe : la charge q produit, par influence sur la masse conductrice, des charges de signe opposé sur sa surface $z=0$ avec une densité d'autant plus faible que la distance à q s'accroît. Les charges de même signe que q s'écoulent vers la terre. La charge q et les charges induites sur $z=0$ déterminent le potentiel $V(\vec{r})$ dans l'espace vide $z>0$ autour de q (Figure 2.1).

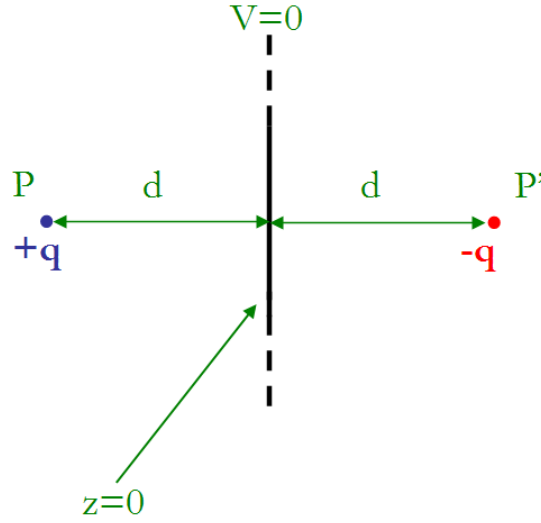
FIG. 2.1 – Charge ponctuelle q et milieu conducteur

Pour répondre, il faut résoudre les équations de Maxwell dans l'espace vide autour de q . Dans le cadre de la description électrostatique que nous avons adoptée, elles s'y réduisent à l'équation de Laplace :

$$\Delta V(\vec{r}) = 0. \quad (2.43)$$

Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles elliptique, dont la solution définit entièrement la valeur du potentiel $V(\vec{r})$, dans l'espace vide autour de q , et, par continuité, sur q . Son caractère elliptique implique que, si l'on remplace le métal par une distribution de charge qui ne modifie pas la valeur du potentiel, sur la surface $z=0$ (problème de Dirichlet), alors ce remplacement ne modifiera pas non plus la valeur du potentiel $V(\vec{r})$, dans l'espace vide autour de q . En d'autres termes, on peut remplacer le métal par cette distribution de charge, pour calculer le potentiel qu'il induit sur q .

Trouver une distribution de charge qui répond à une telle condition est très simple. Le conducteur étant à l'équilibre et relié à la terre, le potentiel est nul sur la surface $z=0$. On peut donc remplacer le métal par une charge ponctuelle $-q$ positionnée comme l'image de q par un miroir, formé de la surface $z=0$. En effet, q et $-q$ forment alors un dipôle dont le plan axial, de potentiel nul, n'est autre que $z=0$ (Figure 2.2) !

FIG. 2.2 – Image électrique de la charge $+q$

Ce raisonnement peut se généraliser à une distribution discrète de charges comme celle qui décrit le nanotube. Pour tenir compte de la présence du métal dans l'expression de l'énergie totale, il suffit donc de considérer, lors du calcul de celle-ci, le potentiel créé par les images électrostatiques des charges et des dipôles.

On notera $I(\vec{r}_i)$ la position de l'image de l'atome i , avec $I(\vec{r}_i) = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ -z_i \end{pmatrix}$.

On notera $I(q_i)$ l'image de q_i avec $I(q_i) = -q_i$.

Remarquons qu'un dipôle \vec{p} n'est autre qu'un ensemble de deux charges $+q$ et $-q$. L'image électrique de \vec{p} n'est donc rien d'autre que le dipôle formé des charges images de $+q$ et $-q$. On notera donc $I(\vec{p}_i)$ l'image de \vec{p}_i avec $I(\vec{p}_i) = \begin{pmatrix} -p_{x_i} \\ -p_{y_i} \\ p_{z_i} \end{pmatrix}$.

Modification de l'énergie électrostatique totale en présence de la surface métallique

Précisons maintenant comment l'expression de l'énergie totale, trouvée précédemment, est modifiée en présence du métal.

L'étape de création des charges, puisqu'elle a lieu à l'infini, n'est pas influencée par la présence du métal. Le terme E_{tot}^1 n'est donc pas modifié.

Le terme E_{tot}^2 , qui représente l'énergie pour transporter les charges, une à une, de l'infini à leurs positions dans le nanotube, devient :

$$E_{tot}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_{ji}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i I(q_i)}{\bar{r}_{iI(i)}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i I(q_j)}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_{I(j)i}}. \quad (2.44)$$

Le premier terme est le terme présent en absence du métal.

Le deuxième terme tient compte de l'interaction de chaque charge avec son image, qui se déplace en même temps qu'elle. Le travail à fournir pour déplacer une charge en présence de son image est l'opposé du travail effectué par le champ de l'image pendant le déplacement :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{2iI(i)} &= - \int_{+\infty}^{\bar{r}_i} q_i \vec{E}_{I(q_i)}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \\ &= \int_{\bar{r}_i}^{+\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i I(q_i)}{(2z)^2} \vec{e}_z \cdot d\vec{r} \\ &= \int_{z_i}^{+\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i I(q_i)}{(2z)^2} dz \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i I(q_i)}{r_{iI(i)}}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Une somme sur toutes les charges donne le résultat de la relation 2.44.

Enfin, le troisième terme tient compte de l'interaction de chaque charge avec l'image des charges déjà positionnées.

Le terme E_{tot}^3 ne change pas.

L'énergie E_{tot}^4 pour créer un à un les dipôles, et les porter au potentiel existant dans le nanotube, est elle modifiée et devient :

$$\begin{aligned} E_{tot}^4 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{I(\vec{p}_i)}(\vec{r}_i) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{I(q_k)}(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{I(\vec{p}_k)}(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Les quatre premiers termes sont les termes présents en absence du métal.

Le cinquième terme tient compte du surplus d'énergie nécessaire pour créer chaque dipôle, en présence du dipôle image, qui est créé en même temps que lui.

Pour un dipôle, ce surplus $E_{tot}^{AiI(i)}$ est l'opposé du travail du champ produit, lors de la création du dipôle, par le dipôle image et vaut :

$$\begin{aligned}
E_{tot}^{AiI(i)} &= - \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i} \vec{E}_{I(\vec{p})}(\vec{r}_i) \cdot d\vec{p} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{iI(i)})^3} \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i} I(\vec{p}) \cdot d\vec{p} \\
&\quad - \frac{3}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i} I(\vec{p}) \cdot d\vec{p} \frac{\left(\frac{\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}|} \right)}{(\bar{r}_{iI(i)})^3} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\bar{r}_{iI(i)})^3} \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i} (2(\vec{p} \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z - \vec{p}) \cdot d\vec{p} \\
&\quad - \frac{3}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i} (2(\vec{p} \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z - \vec{p}) \cdot d\vec{p} \frac{\left(\frac{\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{I(i)}|} \right)}{(\bar{r}_{iI(i)})^3} \\
&= -\frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{I(\vec{p}_i)}(\vec{r}_i). \tag{2.47}
\end{aligned}$$

Une somme sur tous les dipôles donne le résultat de la relation 2.46.

Les deux derniers termes tiennent compte de l'interaction entre chaque dipôle, et l'image des charges et des dipôles déjà créés.

Transfert de charge entre nanotube et métal

Lorsque métal et nanotube sont suffisamment proches, il y a transfert de charge entre eux. Ce mécanisme s'interprète en terme de potentiel chimique. La notion de potentiel chimique peut se comprendre simplement par analogie avec potentiel gravifique. Un objet placé sur le bord d'une table, si on le pousse légèrement, aura tendance à tomber au sol, l'inverse, au contraire, ne se produira jamais. Ce phénomène peut se concevoir par la tendance naturelle de l'objet à vouloir minimiser son énergie potentielle, ce qui explique qu'il tombera naturellement de la table, qui présente un potentiel gravifique plus élevé que le sol, mais qu'il ne quittera jamais spontanément le sol pour se poser sur la table. Si l'on approche le nanotube d'une surface métallique dont le potentiel chimique μ_{metal} est supérieur à $\mu_{nanotube}$, de la même manière, les électrons du métal auront tendance à « tomber » dans le nanotube de potentiel chimique inférieur. Au fur et à mesure que le nanotube se charge et que les états d'énergie les plus bas sont occupés, il faut fournir de plus en plus d'énergie au nanotube pour y accommoder un électron : le potentiel chimique $\mu_{nanotube}$ du nanotube augmente. Le phénomène s'arrête bien sûr lorsque $\mu_{nanotube} = \mu_{metal}$, on parle d'équilibration des potentiels chimiques.

Pour modéliser ce phénomène, nous supposons que le nanotube était neutre avant d'être approché du métal et que toute la charge qu'il porte, à l'équilibre des potentiels chimiques, a donc été extraite du métal. Il faut donc ajouter à l'énergie électrostatique totale, l'énergie nécessaire pour arracher cette charge au métal. Cette énergie vaut :

$$E_{tot}^5 = - \sum_{i=1}^N q_i \chi_{metal}, \quad (2.48)$$

où χ_{metal} est le travail de sortie du métal, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron et donc l'opposé de son potentiel chimique μ_{metal} . Cette grandeur dépend de la nature du métal utilisé.

Signalons, que dans le cas où il y a transfert de charge, il n'y a plus aucun sens à imposer la charge totale portée par le nanotube.

Synthèse

Preuve de l'adaptabilité du modèle, la présence du métal nous conduit simplement à modifier l'expression de l'énergie totale, pour tenir compte des charges et des dipôles images, et du transfert de charges. Le calcul des q_i et \vec{p}_i se réalise alors par la même méthode de minimisation que dans le cas d'un nanotube isolé.

2.5.2 Gestion simultanée de plusieurs molécules

Afin de pouvoir étudier des structures comme des nanotubes multiparois et des fagots de nanotubes, nous avons modifié le programme réalisé, pour gérer des structures contenant plusieurs molécules. Si l'on suppose que les interactions entre les molécules constituant ces structures sont suffisamment faibles pour ne pas en modifier la structure électronique (voir fin du chapitre 1), on peut appliquer sans aucun changement le modèle précédent à tous les atomes de la structure, comme s'ils appartenaient à un seul nanotube. La seule difficulté consiste à pouvoir séparer les résultats pour chaque molécule constituant la structure, afin de comprendre comment les perturbations externes affectent individuellement celles-ci.

2.5.3 Gestion simultanée de tubes métalliques et semi-conducteurs

Un nanotube semi-conducteur ne permet pas, contrairement à un nanotube métallique, la conduction du courant électrique, et donc l'accumulation de charge sur certains atomes. L'influence d'un champ électrique externe sur ceux-ci, se résume donc à la polarisation des atomes, auxquels on associe uniquement un dipôle et plus de charge. La modélisation est donc identique à celle effectuée pour les nanotubes métalliques, à la seule différence que seuls subsistent, dans l'expression

de l'énergie électrostatique totale, les termes liés aux dipôles. Remarquons également que les nanotubes semi-conducteurs ont un comportement électronique différent des métalliques. Les valeurs des paramètres empiriques R et α doivent donc être modifiées et sont reprises dans tableau 2.1, page 32.

Pour considérer des structures où interviennent simultanément des nanotubes métalliques et semi-conducteurs, on applique à nouveau le modèle à tous les atomes de la structure, comme s'ils faisaient partie d'un seul nanotube. Il faut juste veiller à utiliser les paramètres R et α adéquats pour chaque atome, et à n'initialiser les termes de l'énergie totale liés aux charges, que pour les atomes de nanotubes métalliques.

Remarquons néanmoins que la normalisation des distances, présentée au début de ce chapitre, a été conçue afin de reproduire l'énergie d'interaction entre deux distributions gaussiennes de charges de rayon R égal. Il faut donc modifier cette normalisation, pour traiter les interactions entre atomes semi-conducteurs et métalliques, pour lesquels le rayon R n'est plus identique. Un calcul simple montre qu'il suffit de remplacer R par la moyenne quadratique des deux rayons [56] :

$$R = \sqrt{\frac{R_{\text{metal}}^2 + R_{\text{semi-conducteur}}^2}{2}}. \quad (2.49)$$

2.5.4 Nanotubes infinis

Les nanotubes se présentent généralement sous forme de structures très longues (un nanomètre de diamètre et jusqu'à plusieurs centaines de microns de longueur) contenant un grand nombre d'atomes, ce qui nécessite une grande puissance de calcul. Nombre de leurs atomes, situés à distance suffisamment élevée des extrémités, ont un comportement identique à celui qu'ils auraient dans un nanotube infini. Considérer un nanotube comme infini peut sembler étrange, mais en absence de bords, toutes les cellules unités d'un nanotube sont équivalentes, ce dont on peut tirer profit pour simplifier les calculs.

Imaginons vouloir calculer les valeurs des q_i et \vec{p}_i pour les atomes d'une cellule unité d'un nanotube très long. Si l'on utilise simplement notre modèle, il faudra résoudre un système de $4N+1$ équations à $4N+1$ inconnues, où N est le nombre d'atomes dans ce nanotube.

Considérons maintenant que cette cellule unité fasse partie d'un nanotube infini. Comme toutes les cellules unités sont équivalentes, on a, par symétrie, que les q_i et \vec{p}_i sont identiques entre atomes équivalents de chaque cellule unité. Si N_{cell} est le nombre d'atomes dans une cellule unité du nanotube, il n'y a donc que N_{cell} valeurs des q_i et \vec{p}_i à déterminer et N_{cell} équations indépendantes pour les déterminer. On constate une réduction drastique du nombre de calculs à effectuer, par rapport au cas où l'on ne considère pas le nanotube comme infini.

Notons que lorsque l'on considère un nanotube infini, l'énergie électrostatique

totale diverge. Elle reste néanmoins proportionnelle à celle des atomes d'une cellule unité, qui conserve une valeur finie. C'est par rapport à celle-ci que l'on réalisera la minimisation.

Pour éviter les sommes infinies, on peut considérer que les atomes de la cellule étudiée, n'interagissent qu'avec les atomes des 100 cellules unités qui l'entourent (50 de part et d'autre). Les autres étant trop éloignés, si bien que les interactions sont négligeables physiquement et numériquement.

Il est très important de remarquer que tout le raisonnement est fondé sur l'équivalence physique des cellules unités du nanotube. Il faut être extrêmement attentif à ce que cette symétrie ne soit pas brisée, par exemple par un champ électrique externe non homogène. Il est particulièrement nécessaire de veiller à ce dernier point, lorsque l'on tente de généraliser cet algorithme à des structures contenant plusieurs molécules. Par exemple, il n'est possible d'utiliser un tel raisonnement avec des nanotubes multiparois, que lorsque les longueurs des cellules unités des nanotubes mono-parois qui les composent sont commensurables.

Ces généralisations présentées, nous avons maintenant toutes les cartes en main pour passer au chapitre suivant, où nous utilisons le modèle pour étudier diverses propriétés électroniques des nanotubes de carbone.

Chapitre 3

Etude des effets de champs électriques sur des nanotubes de carbone

Dans ce chapitre, nous utilisons le modèle pour étudier la répartition de la charge électrique sur des nanotubes proches d'une surface métallique, ainsi que pour calculer la polarisation d'une molécule de C_{60} dans des nanotubes peapods. Dans les deux cas, nous abordons d'abord l'intérêt scientifique qui nous a motivé à mener ces études, nous explicitons ensuite rigoureusement les paramètres des simulations réalisées, présentons les résultats obtenus et terminons par un commentaire de ceux-ci.

3.1 Répartition de la charge électrique sur des nanotubes de carbone proches d'une surface métallique

3.1.1 Motivation

Lors de la réalisation de ce mémoire, nous avons eu une discussion fructueuse avec Monsieur Thierry Mélin, Chargé de Recherche à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie de l'Université Lille 1. En quelques mots, celui-ci étudie, par microscopie électronique, les propriétés électrostatiques de nanotubes multiparois déposés sur un substrat [64, 65], dans l'optique de mieux comprendre les phénomènes d'émission de champ par des nanotubes de carbone. Ses mesures expérimentales sont notamment consacrées à la localisation des charges sur de telles structures, et il nous a donc semblé intéressant de calculer théoriquement la position de ces charges.

3.1.2 Paramètres de la simulation

Techniquement, notre étude consiste à calculer la charge nette q_i portée par chaque atome de nanotubes métalliques multiparois infinis, déposés sur un substrat métallique. A l'aide des données obtenues, on tente alors de dégager des tendances quant à la répartition spatiale de ces charges.

Pour ce faire, nous avons considéré un substrat de tungstène, dont le potentiel chimique est de 0,18 eV [66, 67] supérieur à celui des atomes de carbone du nanotube. Sa surface est positionnée parallèlement à l'axe du nanotube et à une distance de 3,35 Å [68] de l'atome de carbone qui en est le plus proche.

Nous avons d'abord étudié l'évolution des résultats en fonction du nombre de couches constituant le nanotube multiparois. Nous sommes partis des nanotubes monoparois (9,0) et (5,5) et avons ajouté des couches une à une, jusqu'à obtenir les nanotubes multiparois (9,0)@(18,0)@(27,0)@(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)@(72,0)@(81,0)@(90,0) et (5,5)@(10,10)@(15,15)@(20,20)@(25,25)@(30,30)@(35,35)@(40,40)@(45,45)@(50,50). Ces nanotubes ont été choisis car leurs couches sont toutes métalliques, distantes de 3,4 Å et présentent la même chiralité.

Nous avons ensuite observé l'influence de la présence de couches semi-conductrices dans le nanotube. A cette fin, nous avons considéré le nanotube (7,0)@(16,0)@(24,0)@(32,0)@(40,0)@(48,0)@(56,0)@(64,0)@(72,0)@(80,0), dans lequel seules les couches (24,0), (48,0) et (72,0) sont métalliques (statistiquement, deux nanotubes produits sur trois sont semi-conducteurs).

Enfin, nous avons réalisé des calculs semblables sur des fagots de 3 et 7 nanotubes métalliques (5,5).

3.1.3 Résultats obtenus et commentaires

Mode de représentation de la distribution spatiale des charges

Avant de présenter les résultats proprement dit, quelques mots sur le mode de représentation utilisé sont nécessaires.

Pour visualiser la distribution spatiale de la charge, nous utilisons un graphe en niveaux de couleurs. Chaque point de l'espace y est d'autant plus rouge que la charge qui s'y trouve est négative, et d'autant plus bleu qu'elle est positive. Chaque atome i de la structure étudiée est représenté sur ce graphe par une distribution gaussienne de charge de rayon R et de charge totale q_i .

Nous avons choisi de projeter toute la charge d'une cellule unité du nanotube infini étudié, sur un plan perpendiculaire à l'axe de celui-ci. Nous ne représentons alors que le graphe en niveau de couleur du plan considéré, et non plus de l'espace entier. Cela permet d'avoir une meilleure vision de la répartition transversale de la charge. La figure 3.1 présente un exemple de graphe en niveau de couleur en trois dimensions, ainsi que le graphe projeté qui en découle.

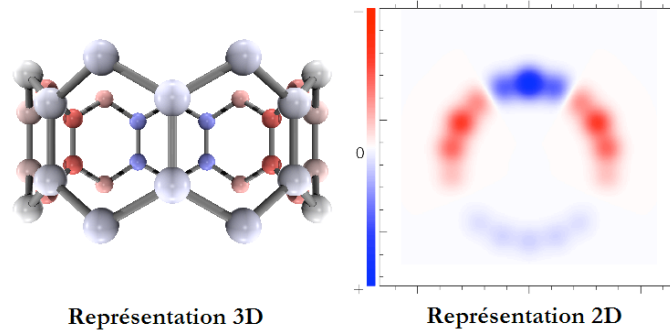


FIG. 3.1 – Modes de représentation de la répartition de la charge sur la cellule unité d'un nanotube infini proche d'une surface métallique. À gauche, graphe en niveaux de couleurs en trois dimensions, l'espace est d'autant plus rouge que la charge qui s'y trouve est négative, et d'autant plus bleu qu'elle est positive. À droite, projection de la charge par cellule unité sur un plan perpendiculaire à l'axe du tube.

Nanotubes multiparois métalliques

L'étude du nanotube $(9,0)@(18,0)@(27,0)@(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)@(72,0)@-(81,0)@(90,0)$, couche après couche, montre que la charge se concentre dans la région proche du substrat, et reste localisée sur les première et deuxième couches externes du nanotube (Figure 3.2).

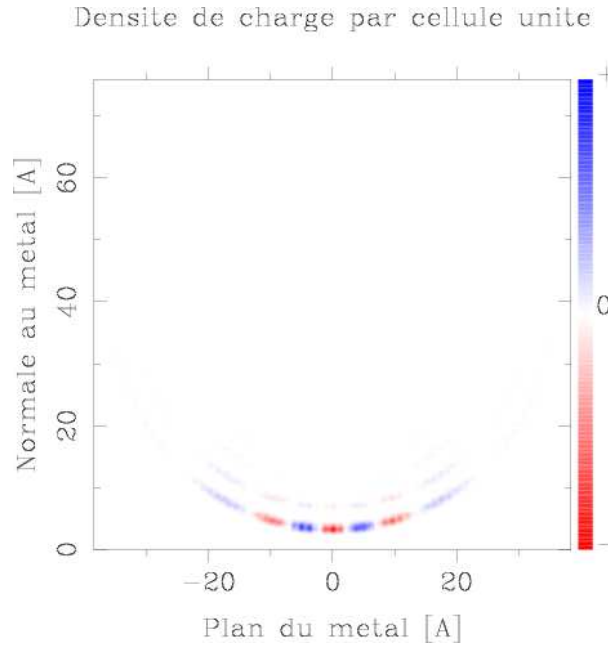


FIG. 3.2 – Répartition de la charge - Nanotube $(9,0)@(18,0)@(27,0)@(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)@(72,0)@(81,0)@(90,0)$

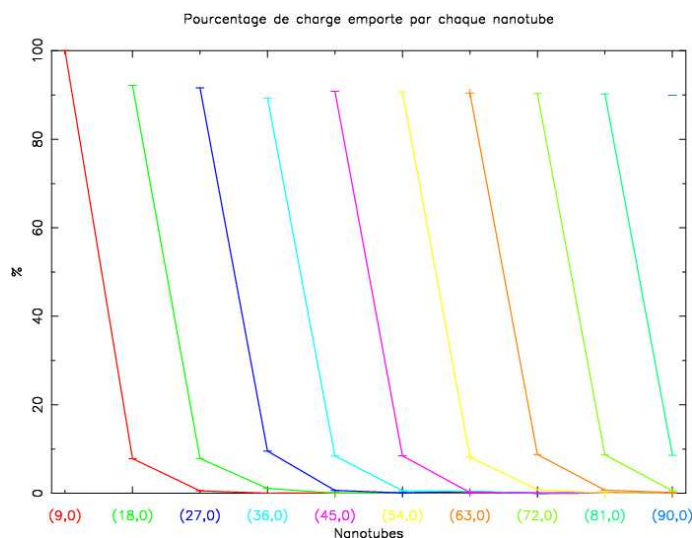


FIG. 3.3 – Pourcentage de la charge totale emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches. En abscisse est reprise la dénomination de la couche ajoutée à chaque étape.

Le graphe 3.3 nous donne accès à des données plus quantitatives. Il représente le pourcentage de la charge totale emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches considérées. On remarque une grande constance dans les résultats, puisque la première couche externe emporte toujours environ 90% de la charge totale, et la deuxième environ 8%.

Enfin, le graphe 3.4 représente la valeur de la charge par cellule unité emportée par chaque couche, et de la charge totale par cellule unité du nanotube, en fonction du nombre de couches considérées. On constate, tout d'abord, que ces grandeurs sont de l'ordre du centième de la charge de l'électron. Sur un même nanotube, on remarque que les charges emportées par toutes les couches sont du même signe. De plus, à l'exception du nanotube $(9,0)@(18,0)@(27,0)@(36,0)@(45,0)@-(54,0)@(63,0)$, elles sont toutes négatives. Cela correspond bien au fait que le potentiel chimique du substrat est plus élevé que celui des atomes de carbone, et lui cède donc des électrons. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, expliquer le brusque changement de signe observé pour le nanotube $(9,0)@(18,0)@(27,0)@-(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)$.

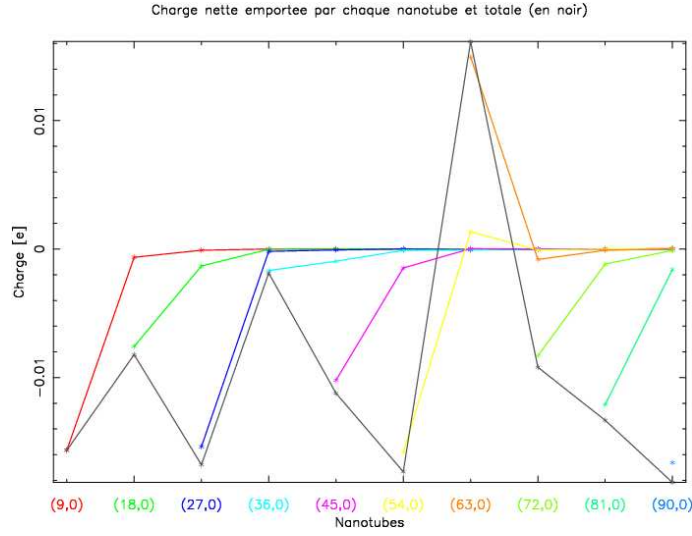


FIG. 3.4 – Charge totale par cellule unité emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches. La courbe noire représente la charge totale emportée par le nanotube. En abscisse est reprise la dénomination de la couche ajoutée à chaque étape.

L'étude du nanotube $(5,5)@(10,10)@(15,15)@(20,20)@(25,25)@(30,30)@(35,35)@-(40,40)@(45,45)@(50,50)$ donne des résultats globalement similaires. A nouveau, environ 98% de la charge totale se localise sur les deux couches externes (figure 3.5) et les charges mises en jeu sont — sans exception ici — négatives et de l'ordre du centième de la charge de l'électron (figure 3.6).

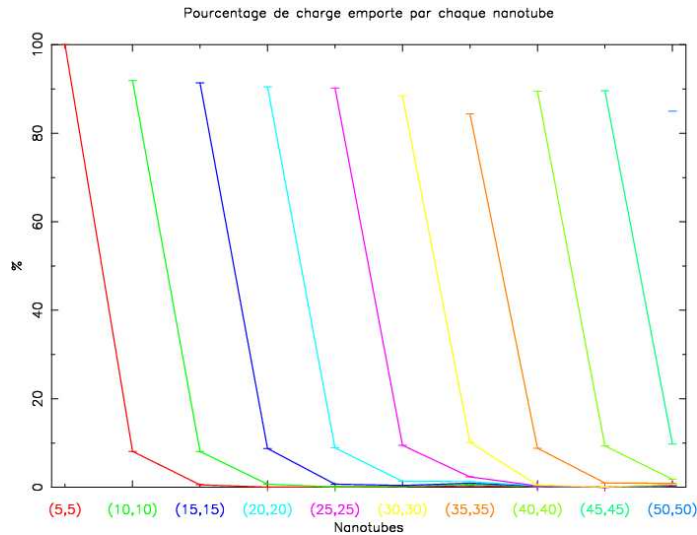


FIG. 3.5 – Pourcentage de la charge totale emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches. En abscisse est reprise la dénomination de la couche ajoutée à chaque étape.

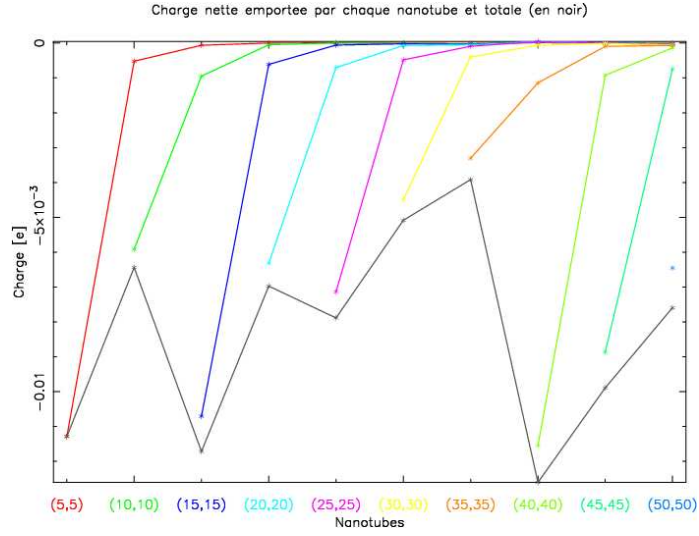


FIG. 3.6 – Charge totale emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches. La courbe noire représente la charge totale emportée par le nanotube. En abscisse est reprise la dénomination de la couche ajoutée à chaque étape.

La seule différence notable avec l'étude du nanotube $(9,0)@(18,0)@(27,0)@-(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)@(72,0)@(81,0)@(90,0)$ est qu'ici, la charge ne se localise pas seulement dans la région proche du substrat, mais sur toute la surface externe du nanotube (Figure 3.7).

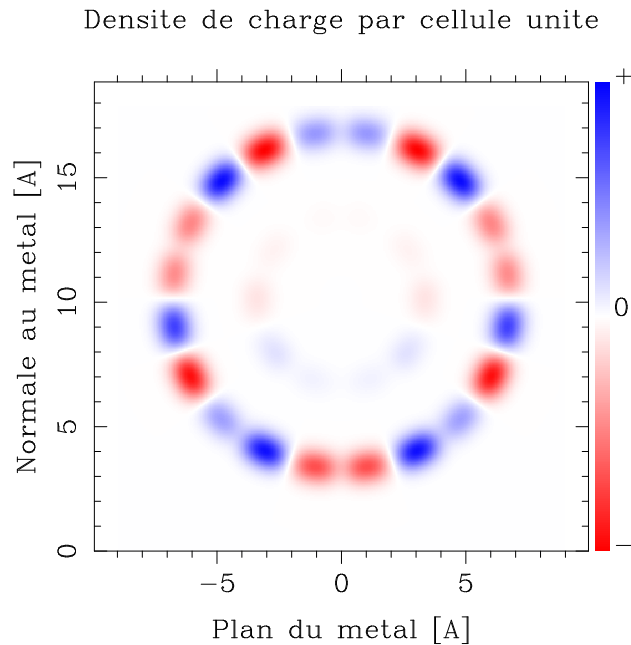


FIG. 3.7 – Répartition de la charge - Nanotube $(5,5)@(10,10)$

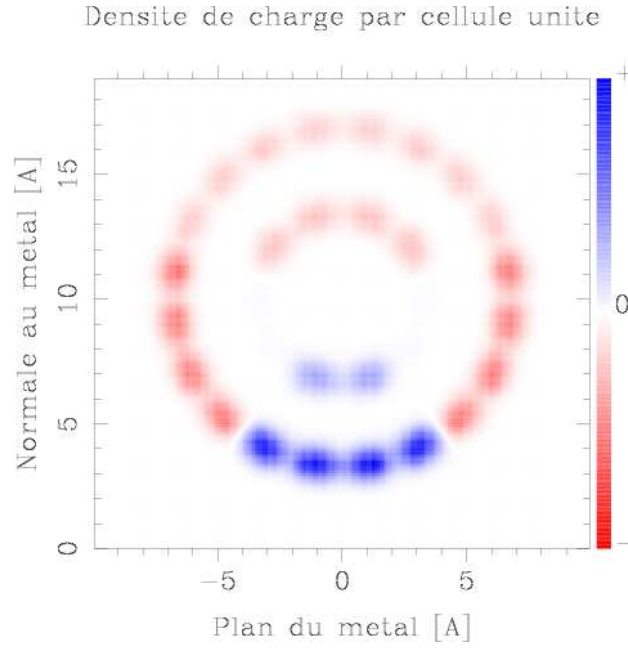


FIG. 3.8 – Répartition moyennée de la charge - Nanotube (5,5)@(10,10)

Nous avons, de ce fait, défini des groupes de plusieurs atomes voisins, et en avons calculé la moyenne des charges. Nous avons ensuite remplacé la charge réelle des atomes de chaque groupe par cette charge moyenne. Cela nous permet d'avoir une vue plus globale de répartition de la charge (Figure 3.8).

Ces nouveaux résultats montrent que la charge se localise principalement sur les régions proches du substrat, et dissipe ainsi l'apparente contradiction avec les résultats pour le nanotube (9,0)@(18,0)@(27,0)@(36,0)@(45,0)@(54,0)@(63,0)@(72,0)@(81,0)@(90,0).

Nanotubes multiparois avec couches semi-conductrices

Les résultats obtenus en présence de couches semi-conductrices, qui ne portent pas de charges, sont assez confus. Nous pensons avoir atteint là les limites du modèle utilisé. La seule tendance que nous pouvons dégager est que la première couche métallique emporte toujours environ 98% des charges (Figure 3.9).

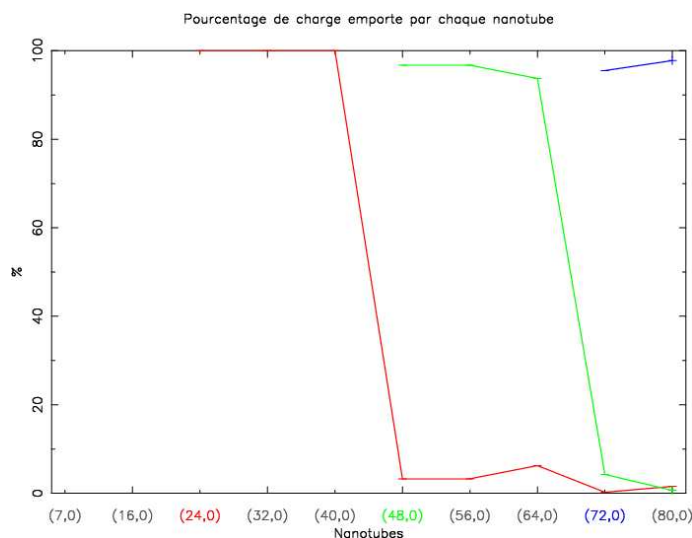


FIG. 3.9 – Pourcentage de la charge totale emportée par chaque couche, en fonction du nombre de couches. En abscisse est reprise la dénomination de la couche ajoutée à chaque étape.

Fagots de nanotubes (5,5)

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 reprennent les graphes obtenus pour un nanotube (5,5) seul, ainsi que pour un fagot de trois, puis de sept nanotubes (5,5). Au centre de chaque tube est indiquée la charge nette qu'il porte par cellule unité.

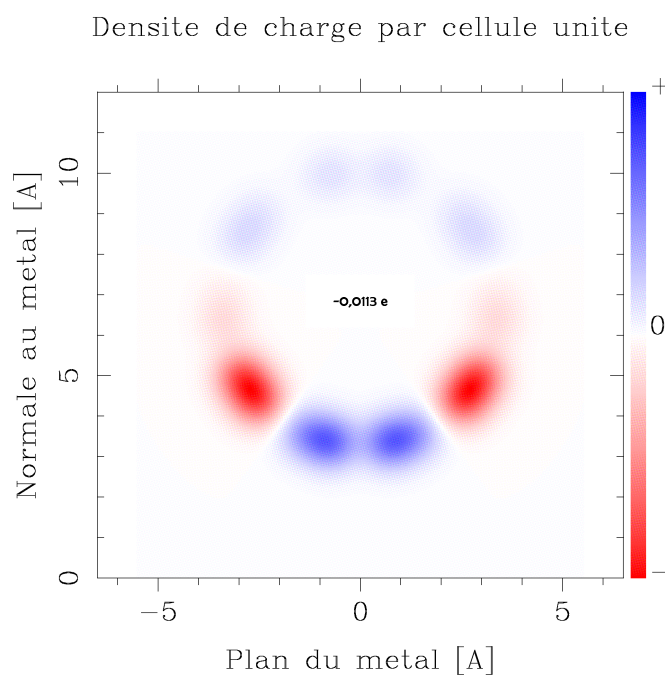


FIG. 3.10 – Nanotube (5,5)

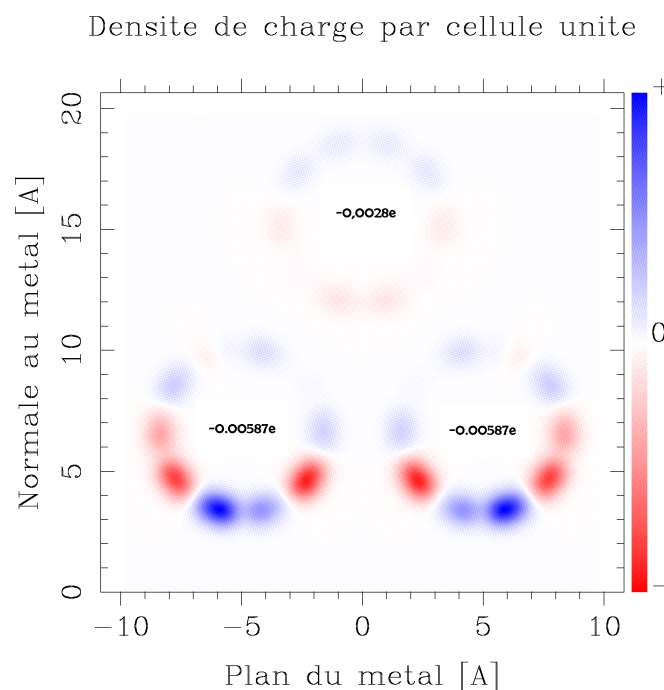


FIG. 3.11 – Fagot de trois nanotubes (5,5)

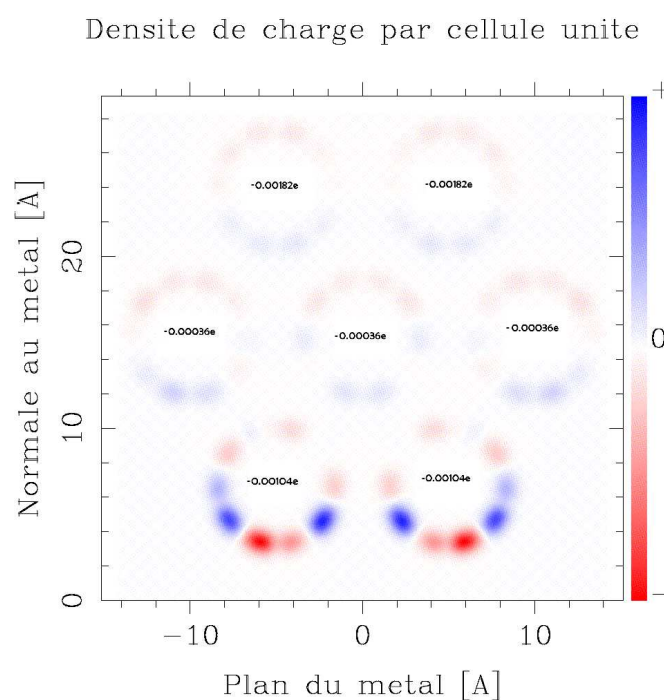


FIG. 3.12 – Fagot de sept nanotubes (5,5)

On observe que la charge totale est à nouveau négative, et que les charges

prises en jeu sont de l'ordre du millièème de la charge de l'électron. On remarque également que ce sont les nanotubes proches du substrat qui portent la majorité de la charge, et qu'ils chargent par influence les nanotubes plus éloignés.

3.2 Polarisation d'une molécule de C_{60} dans des nanotubes peapods

3.2.1 Motivation

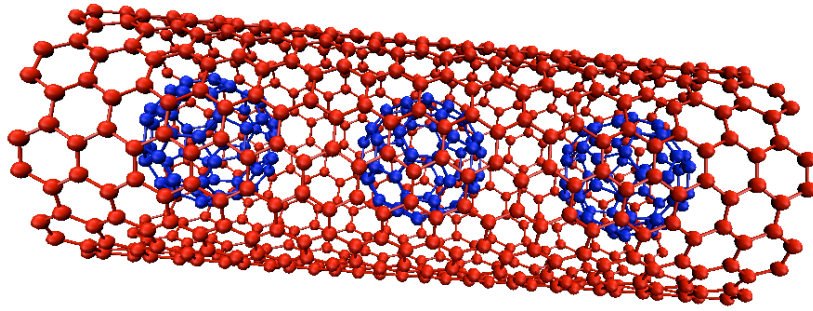


FIG. 3.13 – Nanotube peapod

Un nanotube peapod [69] (littéralement nanotube « cosse de pois ») est un nanotube à l'intérieur duquel sont enfermés des molécules de C_{60} (Figure 3.13). Ce sont des structures intéressantes à de nombreux titres, notamment du point de vue de leurs propriétés électroniques, ce qui a motivé notre étude.

Insérer des molécules de C_{60} dans un nanotube permet notamment de mieux contrôler les propriétés électroniques [70] et de fabriquer des nanotubes à deux parois [71]. On envisage également, par exemple, d'utiliser ce type de structure comme mémoire informatique [72].

3.2.2 Paramètres de la simulation

Lorsqu'une molécule de C_{60} isolée est soumise à un champ électrique externe \vec{E}_{ext} , les atomes qui la constituent se polarisent, et les électrons et trous de conduction se déplacent pour former un dipôle au niveau moléculaire. Sa polarisation \vec{P} est alors définie comme la somme du moment dipolaire moléculaire et des moments dipolaires atomiques :

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N q_i x_i + \sum_{i=1}^N p_{ix} \\ \sum_{i=1}^N q_i y_i + \sum_{i=1}^N p_{iy} \\ \sum_{i=1}^N q_i z_i + \sum_{i=1}^N p_{iz} \end{pmatrix} - Q_{tot}^{C_{60}} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{N}, \quad (3.1)$$

où $Q_{tot}^{C_{60}}$ représente la charge totale portée par la molécule de C_{60} . Le dernier terme est donc nul lorsque le C_{60} est neutre, et permet de ne pas tenir compte de sa charge nette lors du calcul de sa polarisation (la charge totale d'un dipôle est nulle).

La polarisabilité de la molécule de C_{60} $\alpha_{C_{60}}$ est alors définie par la relation :

$$\vec{P} = \alpha_{C_{60}} \vec{E}_{ext} \quad (3.2)$$

Lorsque la molécule de C_{60} est enfermée dans un nanotube peapod, elle est soumise aux champs électriques produits par les atomes du nanotube qui l'entoure, et cela modifie sa polarisabilité. Nous étudions ici la variation de la polarisabilité d'une molécule de C_{60} , en fonction des caractéristiques du nanotube dans laquelle elle est enfermée.

Tout d'abord, nous considérons une molécule de C_{60} centrée dans un nanotube (10,10), soumis à un champ électrique externe axial d'1 V/nm. Nous examinons alors la variation de la polarisabilité axiale du C_{60} en fonction de la longueur du nanotube.

Ensuite, nous étudions un nanotube peapod multiparoï infini, dans lequel les molécules de C_{60} sont équidistantes de 5,6 Å (valeur choisie afin que la période axiale à laquelle se répètent les molécules C_{60} soit commensurable avec celle du nanotube qui l'entoure). Une fois la structure soumise à un champ électrique externe transverse d'1 V/nm, nous calculons la polarisabilité transverse du C_{60} , en fonction du nombre de couches constituant le nanotube.

3.2.3 Résultats obtenus et commentaires

Polarisabilité axiale d'un C_{60} centré dans un nanotube (10,10) en fonction de la longueur de celui-ci

La figure 3.14 présente la variation de la polarisabilité axiale de la molécule de C_{60} , en fonction du nombre de cellules unités constituant le nanotube (10,10) qui l'entoure. La longueur d'une de ces cellules unités est de 2,46 Å.

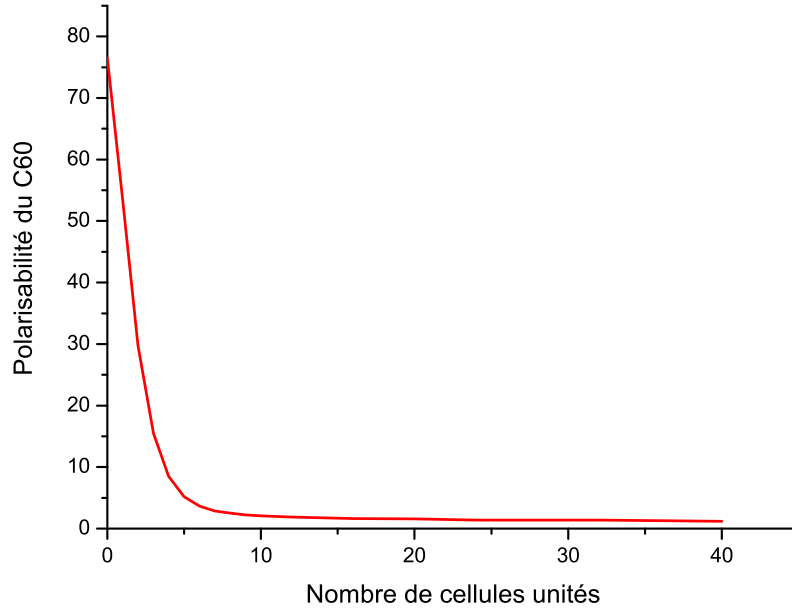


FIG. 3.14 – Polarisabilité axiale en \AA^3 d'un C_{60} centré dans un nanotube (10,10), en fonction du nombre de cellules unités constituant celui-ci

On observe tout d'abord une atténuation très rapide de la polarisabilité axiale du C_{60} avec la longueur du nanotube. Elle est ainsi divisée par dix, lorsque l'on passe d'un C_{60} isolé, à un C_{60} enfermé dans un nanotube constitué de 4 cellules unités. Cette décroissance ralentit ensuite, et pour une longueur suffisante du nanotube (environ 12 cellules unités), l'allongement du tube influence de manière beaucoup plus faible la polarisabilité du C_{60} .

Le graphe 3.15 est identique au précédent mais la polarisabilité y est représentée de manière logarithmique. On observe que la courbe de polarisabilité peut s'assimiler à une décroissance exponentielle avec changement de pente qui peut être « fittée » par une courbe de la forme :

$$\alpha_{C_{60}}^{ax} = 75,7611 \exp\left(-\frac{n}{1,8968}\right) + 1,4307 \exp\left(-\frac{n}{132,8}\right), \quad (3.3)$$

où n représente le nombre de cellules unités.

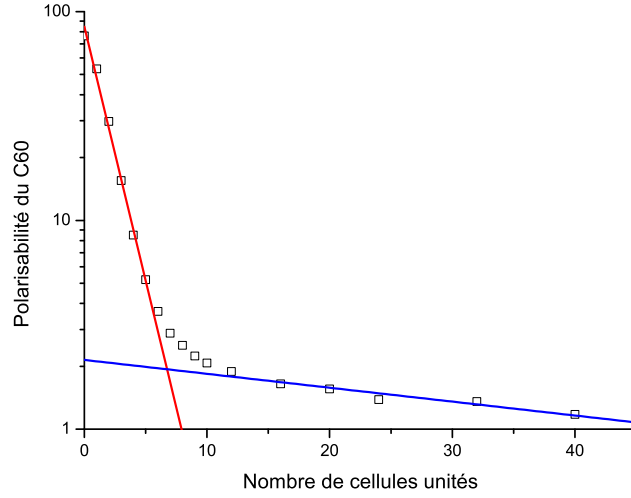


FIG. 3.15 – Polarisabilité axiale en \AA^3 d'un C_{60} centré dans un nanotube (10,10), en fonction du nombre de cellules unités constituant celui-ci - Graphe logarithmique.

Nous pensons que ce changement de pente est dû aux effets de bord. Rajouter des atomes aux extrémités d'un nanotube court, modifie de manière importante la composante transverse du champ électrique ressenti par le C_{60} ; ce qui diminue de manière conséquente sa polarisabilité axiale. Pour de longs nanotubes, le champ produit par des atomes rajoutés aux extrémités est quasi axial, et son influence est donc négligeable sur la composante transverse du champ ressenti par le C_{60} (Figure 3.16).

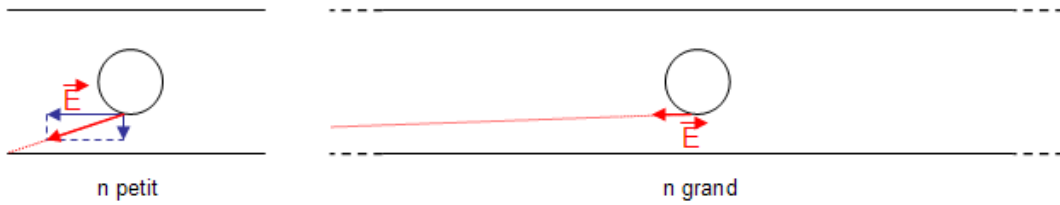


FIG. 3.16 – Direction du champ électrique produit, sur le C_{60} , par des atomes situés aux extrémités du nanotube. Rajouter des atomes aux extrémités d'un nanotube court, modifie de manière importante la composante transverse du champ électrique ressenti par le C_{60} , ce qui n'est pas le cas lorsque l'on rajoute des atomes aux extrémités d'un long nanotube.

Polarisabilité transverse d'un C_{60} dans un nanotube peapod multiparoi infini en fonction du nombre de parois

Nous avons calculé la polarisabilité d'une molécule de C_{60} seule, puis entourée d'autres molécules de C_{60} arrangées périodiquement, selon un réseau unidimensionnel, et enfin dans les nanotubes peapods $C_{60}@ (10,10)$, $C_{60}@ (10,10)@ (15,15)$ et $C_{60}@ (10,10)@ (15,15)@ (20,20)$. Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau 3.1.

Structure considérée	$\alpha_{C_{60}}^{tr}$
C_{60} isolé	$76,5 \text{ \AA}^3$
C_{60} périodisé	$69,7 \text{ \AA}^3$
Peapod (10,10)	$8,4 \text{ \AA}^3$
Peapod (10,10)@ (15,15)	$1,1 \text{ \AA}^3$
Peapod (10,10)@ (15,15)@ (20,20)	0.14 \AA^3

TAB. 3.1 – Polarisabilité transverse d'un C_{60} dans un nanotube peapod multiparoi infini, en fonction du nombre de parois.

Il est délicat de « fitter » ces valeurs, vu le nombre restreint de points disponibles. Remarquons tout de même qu'elles correspondent remarquablement à une décroissance exponentielle (Figure 3.17) de la forme :

$$\alpha_{C_{60}}^{tr} = 69,7 \exp(-2,12n) . \quad (3.4)$$

où n est le nombre de parois.

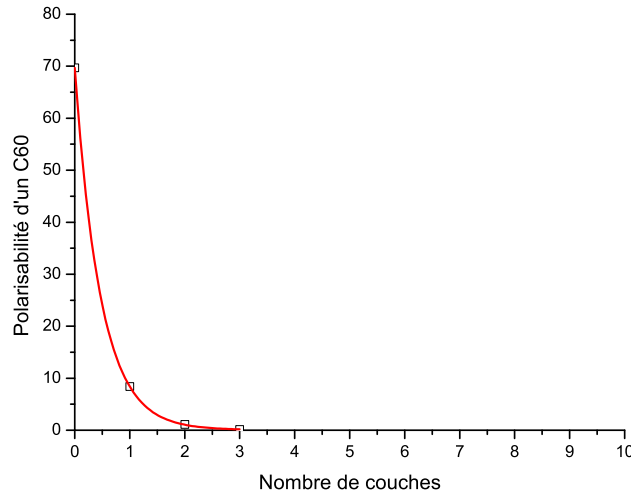


FIG. 3.17 – Polarisabilité transverse en \AA^3 d'un C_{60} dans un nanotube peapod multiparoi infini, en fonction du nombre de parois - Fitting.

Chapitre 4

Perspectives

Dans ce chapitre, nous abordons les perspectives ouvertes par le travail effectué dans le cadre de ce mémoire. Elles concernent autant l'amélioration du modèle semi-empirique utilisé, que l'utilisation de celui-ci pour étudier de nouvelles configurations intéressantes.

Au chapitre deux, nous avons relevé l'approximation introduite par la normalisation des distances appliquée. Dans le chapitre trois, plusieurs résultats incohérents ont mis en exergue les limites du modèle utilisé. Celui-ci devait donc être amélioré, ce qui a été récemment effectué par le Docteur Alexandre Mayer [73, 74]. Nous présentons brièvement, dans la première section de ce chapitre, le nouveau formalisme qu'il a développé. Il serait particulièrement intéressant, dans un travail futur, d'utiliser ce nouveau modèle pour recalculer les résultats obtenus dans ce mémoire. Cela permettrait notamment d'observer comment le nouveau modèle s'accommode des problèmes rencontrés par l'ancien.

Parmi les nombreuses applications envisageables du modèle développé, l'une d'entre elles a particulièrement retenu notre attention. Il s'agit d'étudier les nanotubes de nitrure de bore, qui sont des structures semblables aux nanotubes de carbone, dans lesquelles les atomes de carbone sont remplacés par une alternance d'atomes de bore et d'azote. Si leurs propriétés sont relativement proches de celles des nanotubes de carbone, elles présentent tout de même des spécificités particulièrement prometteuses. Nous discutons brièvement, dans la seconde section de ce chapitre, de l'intérêt [4, 5] et de la mise en oeuvre d'une telle étude.

4.1 Nouveau formalisme pour le modèle semi-empirique de charges et de dipôles

4.1.1 Expression exacte de l'énergie électrostatique d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens

Précédemment, nous décrivions les charges et les dipôles atomiques par des charges ponctuelles, et appliquions une normalisation des distances, inspirée de l'énergie d'interaction entre deux distributions de charges gaussiennes. Cette formulation est approximative et également un peu confuse, car on considère tantôt des charges ponctuelles, tantôt des distributions gaussiennes. Dans le cadre d'un nouveau modèle, il est nécessaire d'établir une formulation qui soit cohérente et exacte.

Pour ce faire, nous décrivons les charges et les dipôles atomiques par des distributions gaussiennes de charge de la forme $\rho(\vec{r}) = \frac{q}{\pi^{3/2}R^3} \exp\left(\frac{-|\vec{r}-\vec{r}_q|^2}{R^2}\right)$, et calculons la valeur exacte de l'énergie électrostatique du système formé par ces distributions gaussiennes. Enfin, comme auparavant, nous cherchons la valeur des q_i et \vec{p}_i , par minimisation de l'énergie électrostatique ainsi déterminée.

Partons à nouveau de l'énergie d'interaction entre deux charges atomiques q_i et q_j représentées par des distributions gaussiennes de charges :

$$E_{q_i q_j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| / \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)}, \quad (4.1)$$

que l'on peut récrire :

$$\begin{aligned} E_{q_i q_j} &= q_i \underbrace{\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\sqrt{2}R}\right)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)}_{T_{q-q}(\vec{r}^{ij})} q_j \\ &= q_i T_{q-q}(\vec{r}^{ij}) q_j. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Un dipôle atomique \vec{p}_i , n'est rien d'autre que deux distributions gaussiennes de charges $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$ placées côte à côte. Son énergie d'interaction avec une charge atomique gaussienne q_j est donc égale à la somme des énergies d'interaction de $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$ avec q_j :

$$\begin{aligned} E_{\vec{p}_i q_j} &= q_{\vec{p}_i} T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) q_j - q_{\vec{p}_i} T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) q_j \\ &= q_{\vec{p}_i} \left[T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) - T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) \right] q_j. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Un développement en série au premier ordre de $T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right)$ et $T_{q-q} \left(\vec{r}^{ij} - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right)$ donne alors :

$$\begin{aligned}
 E_{\vec{p}_i q_j} &= q_{\vec{p}_i} \left[\frac{\vec{p}_i}{q_{\vec{p}_i}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} T_{q-q}(\vec{r}) \right] q_j \\
 &= -\vec{p}_i \underbrace{\left(-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} T_{q-q}(\vec{r}) \right)}_{T_{\vec{p}-q}(\vec{r}^{ij})} q_j \\
 &= -\vec{p}_i T_{\vec{p}-q}(\vec{r}^{ij}) q_j.
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Enfin, l'énergie d'interaction entre deux dipôles atomiques gaussiens \vec{p}_j et \vec{p}_i , n'est autre que la somme des interactions des gaussiennes $+q_{\vec{p}_j}$ et $-q_{\vec{p}_j}$ avec \vec{p}_i . En procédant comme précédemment, on a :

$$\begin{aligned}
 E_{\vec{p}_i \vec{p}_j} &= -\vec{p}_i \underbrace{\left(-\vec{\nabla}_{\vec{r}_j} \otimes T_{\vec{p}-q}(\vec{r}) \right)}_{T_{\vec{p}-\vec{p}}(\vec{r}^{ij})} \vec{p}_j \\
 &= \vec{p}_i T_{\vec{p}-\vec{p}}(\vec{r}^{ij}) \vec{p}_j.
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Ces relations permettent d'exprimer de manière simple, la valeur exacte de l'énergie électrostatique totale d'une distribution de charges et de dipôles gaussiens, représentant le nanotube :

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i T_{q-q}(\vec{r}^{ij}) q_j + \sum_{i=1}^N q_i (V_i + \chi_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{p}_i T_{\vec{p}-\vec{p}}(\vec{r}^{ij}) \vec{p}_j \\
 &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{p}_i T_{\vec{p}-q}(\vec{r}^{ij}) q_j - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}_i).
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Les deux premiers termes correspondent à la création à l'infini des charges et à leur positionnement dans le nanotube, les trois derniers termes représentent la formation des dipôles, un à un, en présence des charges et du champ externe. Il suffit, comme auparavant, de minimiser cette énergie totale, pour trouver les valeurs des q_i et \vec{p}_i qui décrivent au mieux le nanotube à l'équilibre.

On peut vérifier que :

$$\lim_{\vec{r}_{ij} \rightarrow 0} T_{\vec{p}-q}(\vec{r}^{ij}) = 0; \tag{4.7}$$

l'énergie d'interaction entre dipôle et charge associée à un même atome est donc, comme attendu, nulle par symétrie. De plus :

$$\lim_{\vec{r}_{ij} \rightarrow 0} T_{q-q}(\vec{r}^{ij}) \frac{q_i^2}{2} = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \frac{q_i^2}{2}, \quad (4.8)$$

et on retrouve bien l'énergie de formation d'une distribution gaussienne de charge établie au chapitre deux. Enfin, l'énergie de création d'un dipôle s'exprime :

$$\lim_{\vec{r}_{ij} \rightarrow 0} -\frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot T_{\vec{p}-\vec{p}}(\vec{r}^{ij}) \vec{p}_i = \frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{3R^3} \mathbb{1} \right] \vec{p}_i, \quad (4.9)$$

où $\mathbb{1}$ est le tenseur identité.

Dans ce nouveau modèle, le tenseur de polarisabilité d'un atome de carbone α , est donc donné par un tenseur isotrope dépendant du paramètre R :

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{3R^3} \mathbb{1}. \quad (4.10)$$

Le nouveau modèle ne fait donc plus intervenir qu'un seul paramètre ajustable, le rayon des gaussiennes R . Néanmoins, comme le modèle décrit deux phénomènes distincts, la polarisation des atomes et l'accumulation de charge sur ceux-ci, il est intéressant d'avoir, comme précédemment, deux paramètres distincts associés respectivement à chacun de ces deux phénomènes. Pour ce faire, on modifie le modèle pour représenter charges et dipôles par des gaussiennes de rayons différents. De plus, on peut améliorer celui-ci, en réinsérant une anisotropie dans l'expression du tenseur de polarisabilité des atomes de carbone.

4.1.2 Apports de ce nouveau formalisme

Outre sa plus grande cohérence théorique et sa formulation plus simple, les premiers calculs réalisés par le docteur Alexandre Mayer, à l'aide de ce modèle, ont déjà mis en avant ses apports. Il constate ainsi une meilleure stabilité numérique de l'algorithme développé sur base de ce modèle. Enfin, les résultats obtenus présentent une concordance excellente avec les valeurs théoriques et expérimentales de référence.

4.2 Étude des nanotubes de nitrure de bore

4.2.1 Description et intérêt

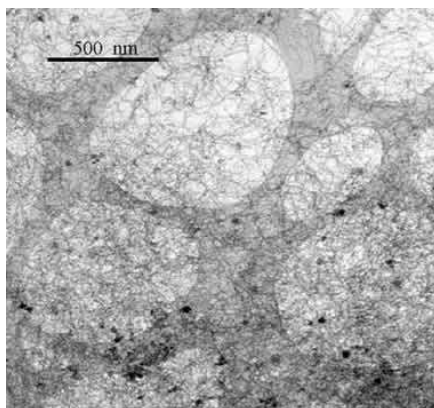


FIG. 4.1 – Vue d'ensemble en microscopie électronique, à bas grandissement, des nanotubes de nitrure de bore (cliché R. Arenal, LEM, ONERA)

Le nitrure de bore (BN) n'existe pas dans la nature et a été synthétisé pour la première fois en 1842 par Balmain et Prakt [75, 76]. Du fait de la proximité du bore et de l'azote avec le carbone dans le tableau périodique (ce dernier s'intercale entre les deux autres sur la même rangée), le nitrure de bore et le carbone sont des systèmes isoélectroniques, et on a rapidement envisagé, après la découverte des nanotubes de carbone, l'existence de nanotubes de nitrure de bore. La stabilité de telles structures est ainsi prédite théoriquement en 1994 [77], et la première synthèse intervient dès 1995 [78].

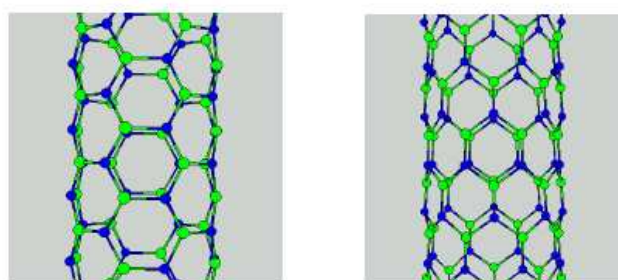


FIG. 4.2 – Nanotubes de BN chaise et zig-zag

Géométriquement, les nanotubes BN possèdent une structure identique à celle des nanotubes de carbone. Les atomes de carbone sont simplement remplacés par une succession d'atomes de bore et d'azote (Figure 4.2). La plupart de leurs

propriétés physiques sont d'ailleurs relativement proches, on citera par exemple l'excellente rigidité mécanique, une grande conductivité thermique et de bonnes propriétés d'émission de champ.

La grande différence entre nanotubes de carbone et nanotubes de nitrure de bore est le caractère isolant de ces derniers, quels que soient la chiralité et le nombre de parois des tubes. La largeur de leur bande interdite est ainsi considérée comme supérieure à 5,5 eV, pour des nanotubes de diamètre supérieur à 9,5 Å [79]. Un tel gap est très intéressant en soi, car il correspond à une émission dans l'ultraviolet, longueur d'onde où les sources et les détecteurs sont rares. De plus, ce caractère isolant est parfaitement complémentaire à celui, métallique ou semi-conducteur, des nanotubes de carbone. On a ainsi montré qu'il était possible de réaliser des dispositifs avec une large gamme de gaps, en joignant nanotubes de carbone et de nitrure de bore. Ces structures présentent même une polarisation spontanée, qui peut augmenter de manière importante les propriétés d'émission de champ des nanotubes considérés [80].

4.2.2 Mise en oeuvre et difficultés

Dans un travail futur, il serait donc très intéressant de généraliser notre modèle pour traiter également des nanotubes de nitrure de bore. Comme ces structures sont isolantes, il faudra considérer un modèle de dipôles uniquement. Nous devons également tenir compte du caractère partiellement ionique de la liaison entre bore et azote, qui entraîne l'apparition de charges nettes sur les atomes.

Une des difficultés que nous pensons rencontrer consiste à trouver des données expérimentales, pour ajuster les paramètres empiriques du modèle, ces structures étant tout de même bien moins étudiées que les nanotubes de carbone.

Conclusion

A l'heure d'introduire ce compte-rendu de mémoire, j'avais défini trois objectifs. Montrer l'intérêt des recherches effectuées dans ce mémoire, faire apparaître dans le texte mon apprentissage de la démarche scientifique, et apprendre à partager au mieux les connaissances acquises, en rédigeant un exposé clair, cohérent et structuré. Voyons maintenant dans quelle mesure ceux-ci ont été atteints.

D'un point de vue scientifique, le bilan me semble globalement positif. Le modèle utilisé est un très bon outil théorique pour la description des propriétés des nanotubes de carbone. Ce mémoire a été l'occasion de le généraliser et de le confronter à l'étude de diverses structures d'intérêt expérimental.

Les résultats obtenus donnent des informations intéressantes, concernant la répartition de la charge sur des nanotubes proches d'une surface métallique, et la polarisabilité d'une molécule de C_{60} dans un nanotube « peapod ». Ces informations ont un intérêt scientifique non négligeable, dans le cadre du développement des applications des nanotubes de carbone. Elles ont d'ailleurs été l'objet de contacts fructueux avec des physiciens expérimentateurs.

La qualité de ces résultats nous pousse à vouloir, dans le futur, généraliser le modèle à l'étude des nanotubes de nitrure de bore, qui nous semblent particulièrement intéressants. Paradoxalement, ces résultats ont également montré les limites du modèle, et, alors que celui-ci a été perfectionné, il nous tarde de pouvoir mettre à l'épreuve les améliorations apportées.

Durant mes quatre années d'étude, on m'a principalement demandé de comprendre de la science. Avec ce mémoire, on me demande pour la première fois d'en faire. J'ai vécu cette expérience comme un « rite de passage », où j'ai pu utiliser les connaissances longuement affûtées, afin de traverser pour la première fois les épreuves qui rythment la vie d'un chercheur, et être accepté dans la communauté scientifique. Les quatre chapitres de l'exposé reflètent chacun une facette de l'apprentissage ainsi acquis.

Le premier chapitre, consacré aux nanotubes, est un compte rendu de l'étude de bibliographie réalisée au début de ce mémoire. Cette étape, fondamentale dans toute recherche scientifique, avait pour objectif de définir, au mieux, le cadre scientifique et théorique du mémoire. Dans l'exposé, j'ai cherché également

à laisser transparaître l'intérêt que j'ai eu à découvrir l'attrait scientifique des nanotubes de carbone.

Dans le deuxième chapitre, je souligne ce que j'ai découvert d'un procédé fondamental en physique, le développement d'un modèle. Très loin de vouloir être une description la plus rigoureuse et la plus complète d'un phénomène, en partant par exemple des fondements de la physique pour l'expliquer de manière exhaustive, un modèle est souvent le fruit d'une volonté de simplification et d'approximation, afin de mettre en évidence certains aspects du phénomène. La réalisation d'un modèle débute donc par un parti pris, puis par la définition d'un principe simplificateur, pour enfin arriver à la formalisation mathématique. Dans un registre plus terre à terre, le travail réalisé m'a permis de créer et de gérer, pour la première fois, un programme informatique réellement important, m'obligeant à toujours veiller à programmer de manière claire, modulaire et avec un contrôle constant de la qualité.

Le calcul et l'interprétation des résultats ont dû se réaliser avec la rigueur, l'objectivité et de la bonne foi qui font la force de la science.

Le dernier chapitre, qui présente les perspectives ouvertes à la fin de ce mémoire, consacre l'attitude qu'il faut avoir envers ses recherches, mêlée d'enthousiasme et de remise en question perpétuelle.

Enfin, concernant le dernier objectif — la clarté de l'exposé, je pense que vous, lecteurs, êtes les seuls et meilleurs juges. Pour ma part, l'effort entrepris pour rédiger ce mémoire a été enrichissant, en me permettant de clarifier le regard que je porte sur le travail effectué, et d'entraîner mon esprit à mieux structurer, synthétiser et simplifier des idées parfois complexes. Ce dernier apprentissage, me semble, à posteriori, extrêmement important. En effet, au delà de quelques grandes personnalités emblématiques, comme Newton ou Einstein, la science est avant tout une œuvre communautaire, où chaque personne, chaque génération, apporte sa petite pierre à un édifice qui les dépasse. Preuve en est le système des publications, qui rythme la vie d'un scientifique. De plus, la science, si elle est utilisée avec raison, est un formidable moteur de développement pour l'humanité. Pour ces deux raisons, une recherche scientifique, quelle que soit sa qualité, n'a aucune valeur, si la connaissance qu'elle apporte n'est pas disponible et compréhensible par la communauté scientifique entière. Apprendre à faire de la science, c'est donc aussi apprendre à expliquer au mieux ses recherches à d'autres scientifiques.

Annexes

A.1 Énergie de formation d'une distribution quelconque de charge

Dans cette première annexe, nous calculons, en toute généralité, l'énergie nécessaire pour former une distribution quelconque de charge, d'abord discrète puis continue, à partir de ses composantes ponctuelles, placées à l'infini.

A.1.1 Distribution discrète de charge

Débutons par calculer l'énergie de formation d'une distribution discrète de charge $\{q^i\}$, avec $i = 1 \dots N$.

Le travail de l'expérimentateur pour amener la première charge ponctuelle q^1 , de l'infini à sa place dans la distribution, est bien sûr nul. Pour amener q^2 à sa place, le travail de l'expérimentateur (opposé au travail de la force de Coulomb de q^1 sur q^2) vaut :

$$T_1 = - \int_{+\infty}^{r_{12}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^1 q^2}{r^2} dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^1 q^2}{r_{12}}. \quad (\text{A.1})$$

Pour amener q^3 à sa place, le travail de l'expérimentateur est la somme de deux travaux, car à présent deux charges q^1 et q^2 exercent une force de Coulomb sur q^3 :

$$T_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^1 q^3}{r_{13}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2 q^3}{r_{23}}. \quad (\text{A.2})$$

Le travail total T_{tot} à fournir pour créer la distribution, est la somme des travaux nécessaires pour amener chacune des N charges qui la constituent. On peut alors exprimer T_{tot} de manière intéressante comme suit :

$$\begin{aligned}
 T_{tot} &= \frac{q^1}{4\pi\epsilon_0} (0 + 0 + \dots + 0) \\
 &+ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{12}} + 0 + \dots + 0 \right) \\
 &+ \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{13}} + \frac{q^2}{r_{23}} + \dots + 0 \right) \\
 &\vdots \\
 &+ \frac{q^N}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{1N}} + \frac{q^2}{r_{2N}} + \dots + \frac{q^{N-1}}{r_{(N-1)N}} + 0 \right). \tag{A.3}
 \end{aligned}$$

La force de Coulomb étant conservative, on trouvera la même valeur de T_{tot} , si l'on forme la distribution en amenant d'abord la charge q^N , puis la charge q^{N-1} et ainsi de suite jusqu'à la charge q^1 :

$$\begin{aligned}
 T_{tot} &= \frac{q^N}{4\pi\epsilon_0} (0 + \dots + 0 + 0 + 0) + \\
 &\vdots \\
 &+ \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0} \left(0 + 0 + 0 + \frac{q^4}{r_{43}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N3}} \right) \\
 &+ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(0 + 0 + \frac{q^3}{r_{32}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N2}} \right) \\
 &+ \frac{q^1}{4\pi\epsilon_0} \left(0 + \frac{q^2}{r_{21}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N1}} \right). \tag{A.4}
 \end{aligned}$$

En additionnant membre à membre les relations A.3 et A.4, on peut obtenir une expression simple de T_{tot} :

$$\begin{aligned}
 2T_{tot} &= \frac{q^1}{4\pi\epsilon_0} \left(0 + \frac{q^2}{r_{21}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N1}} \right) \\
 &+ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{12}} + 0 + \frac{q^3}{r_{32}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N2}} \right) \\
 &+ \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{13}} + \frac{q^2}{r_{23}} + 0 + \frac{q^4}{r_{43}} + \dots + \frac{q^N}{r_{N3}} \right) \\
 &\vdots \\
 &+ \frac{q^N}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^1}{r_{1N}} + \frac{q^2}{r_{2N}} + \dots + \frac{q^{N-1}}{r_{(N-1)N}} + 0 \right), \tag{A.5}
 \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$T_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q^i q^j}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q^i \left(\sum_{j \neq i} \frac{q^j}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q^i V_i, \quad (\text{A.6})$$

où V_i est le potentiel créé à l'endroit de q^i par toutes les autres charges.

A.1.2 Distribution continue de charge

On peut généraliser le résultat de l'équation A.6 dans le cas d'une distribution continue de charge, définie par une densité $\rho(\vec{r})$. Les sommes deviennent simplement des intégrales, et l'énergie de formation vaut :

$$\begin{aligned} T_{tot} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\vec{r}' \neq \vec{r}} \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) \left(\int_{\vec{r}' \neq \vec{r}} \frac{\rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

où $V_\rho(\vec{r})$ est le potentiel créé en \vec{r} par la distribution de charge.

A.2 Énergie de création d'un dipôle atomique

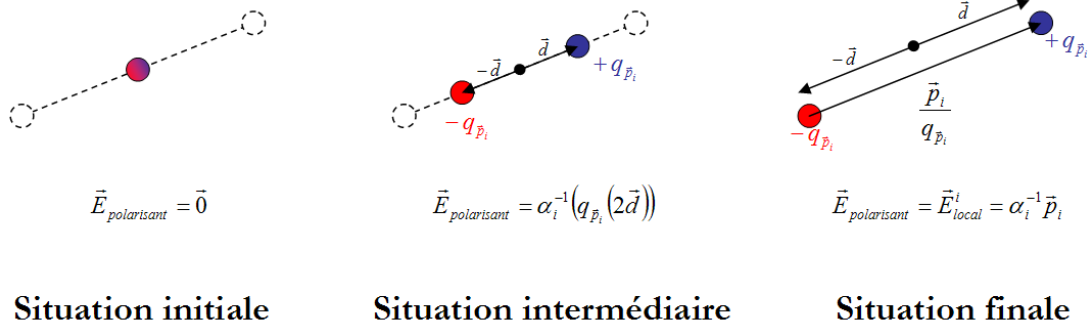


FIG. A.1 – Création d'un dipôle.

Nous calculons ici l'énergie nécessaire pour créer un dipôle atomique ponctuel \vec{p}_i , à partir de la situation où les deux charges $+q_{p_i}$ et $-q_{p_i}$ qui le constituent sont superposées.

Cette énergie n'est autre que le travail du champ polarisant $\vec{E}_{polarisant}$, agissant sur l'atome i de polarisabilité α_i , pour séparer $+q_{p_i}$ et $-q_{p_i}$ le long du vecteur $\frac{\vec{p}_i}{q_{p_i}}$ (Figure A.1) :

$$\begin{aligned}
 E_{tot}^{41i} &= \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i/2q_{p_i}} (+q_{p_i}) \vec{E}_{polarisant} \cdot d\vec{d} \\
 &\quad + \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i/2q_{p_i}} (-q_{p_i}) \vec{E}_{polarisant} \cdot (-d\vec{d}) \\
 &= 2 \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i/2q_{p_i}} q_{p_i} \vec{E}_{polarisant} \cdot d\vec{d}. \tag{A.8}
 \end{aligned}$$

A chaque instant, on peut exprimer le champ polarisant en fonction de la valeur du dipôle à cet instant :

$$\vec{p} = \alpha_i \vec{E}_{polarisant} \tag{A.9}$$

$$\Leftrightarrow \vec{E}_{polarisant} = \alpha_i^{-1} \vec{p} \tag{A.10}$$

$$\Leftrightarrow \vec{E}_{polarisant} = \alpha_i^{-1} q_{p_i} (2\vec{d}). \tag{A.11}$$

L'énergie de création du dipôle s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{41i} &= 2 \int_{\vec{0}}^{\vec{p}_i/2q_{\vec{p}_i}} (q_{\vec{p}_i})^2 \left(\alpha_i^{-1} 2\vec{d} \right) \cdot d\vec{d} \\ &= \frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{p}_i, \end{aligned} \tag{A.12}$$

Notons que le résultat ne dépend pas des valeurs particulières des $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$ choisies.

A.3 Énergie potentielle d'un dipôle atomique dans le champ électrique régnant dans le nanotube au moment de sa création

L'énergie potentielle d'un dipôle atomique ponctuel \vec{p}_i baignant dans un champ électrique est simplement la somme des énergies potentielles des charges $+q_{\vec{p}_i}$ et $-q_{\vec{p}_i}$ qui le composent.

De ce fait, l'énergie potentielle d'interaction du dipôle \vec{p}_i , avec le champ électrique produit par la charge q_i , associée au même atome, est nulle par symétrie.

Soit $V^{\vec{p}_i}(\vec{r})$ le potentiel dû au champ électrique externe et à celui produit par les autres charges et par les dipôles créés avant \vec{p}_i . L'énergie potentielle de \vec{p}_i vaut alors :

$$E_{tot}^{42i} = (+q_{\vec{p}_i}) V^{\vec{p}_i}(\vec{r}_{(+q_{\vec{p}_i})}) + (-q_{\vec{p}_i}) V^{\vec{p}_i}(\vec{r}_{(-q_{\vec{p}_i})}). \quad (\text{A.13})$$

La position $\vec{r}_{(+q_{\vec{p}_i})}$ et $\vec{r}_{(-q_{\vec{p}_i})}$ des charges constitutives du dipôle peut se récrire en fonction de la position de l'atome correspondant \vec{r}_i , qui n'est autre que la position du centre du dipôle :

$$\vec{r}_{(+q_{\vec{p}_i})} = \vec{r}_i + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{r}_{(-q_{\vec{p}_i})} = \vec{r}_i - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}}. \quad (\text{A.15})$$

On a alors :

$$E_{tot}^{42i} = (+q_{\vec{p}_i}) V^{\vec{p}_i}\left(\vec{r}_i + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}}\right) + (-q_{\vec{p}_i}) V^{\vec{p}_i}\left(\vec{r}_i - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}}\right). \quad (\text{A.16})$$

On peut maintenant développer $V^{\vec{p}_i}\left(\vec{r}_i + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}}\right)$ et $V^{\vec{p}_i}\left(\vec{r}_i - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}}\right)$ au premier ordre autour de \vec{r}_i :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{42i} &= (+q_{\vec{p}_i}) \left(V^{\vec{p}_i}(\vec{r}_i) + \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \cdot \vec{\nabla} V^{\vec{p}_i} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_i} + 0 \left(\frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) \right) \\ &\quad + (-q_{\vec{p}_i}) \left(V^{\vec{p}_i}(\vec{r}_i) - \frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \cdot \vec{\nabla} V^{\vec{p}_i} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_i} + 0 \left(\frac{\vec{p}_i}{2q_{\vec{p}_i}} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\approx \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla} V^{\vec{p}_i} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_i} \quad (\text{A.18})$$

$$= -\vec{p}_i \cdot \left(\vec{E}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \vec{E}_{q_j}(\vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{i-1} \vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) \right), \quad (\text{A.19})$$

par définition du potentiel $V^{\vec{p}_i}(\vec{r})$. Dans cette expression,

$\vec{E}_{ext}(\vec{r}_i)$ est la valeur du champ électrique externe sur l'atome i,

$\vec{E}_{\vec{q}_j}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{(\bar{r}_{ij})^2} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le champ électrique créé par la charge q_j sur l'atome i,

$\vec{E}_{\vec{p}_j}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-\vec{p}_j}{(\bar{r}_{ij})^3} + \frac{3 \left(\vec{p}_j \cdot \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}{(\bar{r}_{ij})^3} \right)$ est le champ électrique créé par le dipôle \vec{p}_j sur l'atome i.

Bibliographie

- [1] Rachel Langlet. *Transformée en ondelettes : applications aux propriétés diélectriques et mécaniques de nanostructures carbonées*. Thèse, Université de Franche-Comté, 2004.
- [2] Julie Gavillet. *Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001.
- [3] Vincent Meunier. *Les nanotubes de carbone : propriétés électroniques et structurales des jonctions et simulation d'images et de spectres STM*. Thèse, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur, 1999.
- [4] Raúl Arenal de la Concha. *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*. Thèse, Université Orsay-Paris Sud XI, 2005.
- [5] Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales.
[http ://www.onera.fr/](http://www.onera.fr/)
- [6] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354 :56-58, 1991.
- [7] J-C. Charlier, X. Gonze et J.P. Michenaud. Europhys. Lett., 28 :403, 1994.
- [8] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson. *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 381, 678-680, 1996.
- [9] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, Rodney S. Ruoff. *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load* Science , Vol. 287. no. 5453, pp. 637 - 640, 28 January 2000.
- [10] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. Appl. Phys. Lett. 60, 2204-2206, 1992.
- [11] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C60. Phys. Rev. B 46, 1804-1811, 1992.
- [12] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White. Are Fullerene Tubules Metallic ? Phys. Rev. Lett. 68, 631-634 1992.
- [13] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. Phys. Rev. Lett. 68, 1579-1582, 1992.

-
- [14] A. Y. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, M. Burghard. *Supercurrents Through Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science 284, 1508-1511, 1999.
 - [15] J. Hone, A. Zettl, M. Whitney. *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. Synthetic Metals 103, 2498-2499, 1999.
 - [16] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek. *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 84, 4613-4616, 2000.
 - [17] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai. *Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes*. Science 290, 1552-1555, 2000.
 - [18] K.-T. Lau, D. Hui. *Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures*. Carbon 40, 1605-1606, 2002.
 - [19] W. A. de Heer, W. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte. *Aligned Carbon Nanotube Films : Production and Optical and Electronic Properties*. Science 268, 845-847, 1995.
 - [20] W. A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte. *A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source*. Science 270, 1179-1180, 1995.
 - [21] J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli and L.-O. Nilsson. *Field emission from carbon nanotubes : the first five years*. Solid-State Electronics 45, 893-914, 2001.
 - [22] L. A. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. Y. Kosakovskaya, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Y. F. Zakharchenko, E. A. Fedorov, V. P. Val'chuk. *Electron Field Emission From Nanofilament Carbon Films*. Chem. Phys. Lett. 233, 63-68, 1995.
 - [23] H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. W. Dai, E. W. Seelig, R. P.H. Chang. *A nanotube-based field-emission flat panel display*. Appl. Phys. Lett. 72, 2912-2913, 1998.
 - [24] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. Jin, L. Han, Y. H. Lee, J. Jung, N. S. Lee, G. Park, J. M. Kim. *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube fieldemission display*. Appl. Phys. Lett. 75, 3129-3131, 1999.
 - [25] N. De Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, Th. Oosterkamp. *High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube*. Nature 420, 393-395, 2002.
 - [26] Y. Saito, K. Hamaguchi, R. Mizushima, S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo. *Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements*. Applied Surface Science 146, 305-311, 1999.
 - [27] J.-M. Bonard, T. Stöckli, O. Noury, A. Châtelain. *Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes : Possibilities for luminescent tubes*. Appl. Phys. Lett. 78(18), 2775-2777, 2001.

-
- [28] M. L. Yu, N. D. Lang, B. W. Hussey, T. H. P. Chang, W. A. Mackie. *New Evidence for Localized Electronic States on Atomically Sharp Field Emitters*. Phys. Rev. Lett. 77, 1636-1639, 1996.
- [29] T. Matsumoto, H. Mimura. *Point x-ray source using graphite nanofibers and its application to x-ray radiography*. Appl. Phys. Lett. 82, 1637-1639, 2003.
- [30] A. Haga, S. Senda, Y. Sakai, Y. Mizuta, S. Kita, F. Okuyama. *A miniature x-ray tube*. Appl. Phys. Lett. 84, 2208-2210, 2004.
- [31] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou. *Nanotube molecular wires as chemical sensors*. Science 287, 622-625, 2000.
- [32] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. *Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. Science 287, 1801-1804, 2000.
- [33] M. Bienfait, B. Asmussen, M. Johnson, P. Zeppenfeld. *Methane mobility in carbon nanotubes*. Surf. Sci. 460, 243-248, 2000.
- [34] K. G. Ong, C. A. Grimes. *A carbon Nanotube-based Sensor for CO₂ Monitoring*. Sensors 1, 193-205, 2001.
- [35] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber. *Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology*. Nature 394(6688), 52-5, 1998.
- [36] J. Cumings, A. Zettl. *Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes*. Science 289, 602-604, 2000.
- [37] Zhihong Chen, Joerg Appenzeller, Yu-Ming Lin, Jennifer Sippel-Oakley, Andrew G. Rinzler, Jinyao Tang, Shalom J. Wind, Paul M. Solomon, and Phaedon Avouris. *An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube*. Science, 24 March 2006 311 : 1735.
- [38] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz. *Carbon Nanotube Actuators*. Science 284, 1340-1344, 1999.
- [39] J. Fraysse, A. I. Minett, O. Jaschinski, G. S. Duesberg, S. Roth. *Carbon nanotubes acting like actuators*. Carbon 40, 1735-1739, 2002.
- [40] P. Kim, C. M. Lieber. *Nanotube Nanotweezers*. Science 286, 2148-2150, 1999.
- [41] S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, T. Nosaka. *Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett. 79, 1691-1693, 2001.
- [42] S. Curran, P. M. Ajayan, W. Blau, D. L. Carroll, J. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drudy, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens. *A Composite from Poly(mphenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes : a novel material for molecular optoelectronics*. Advanced Materials 10, 1091-1093, 1998.

-
- [43] J.-Y. Kim, M. Kim, H. Kim, J. Joo and J.-H. Choi. *Electrical and optical studies of organic light emitting devices using SWCNTs-polymer nanocomposites*. Optical Materials 21, 147-151, 2003.
- [44] N. Izard. *Système à base de nanotubes pour la limitation optique*. Thèse, Groupe de Dynamique des Phases condensées, Université de Montpellier II (2004).
- [45] L. Vivien, P. Lançon, D. Riehl, F. Hache E. Anglaret. *Carbon nanotubes for optical limiting*. Carbon 40, 1789-1797, 2002.
- [46] K. C. Chin ; A. Gohel ; H. I. Elim ; W. Ji ; G. L. Chong ; K. Y. Lim ; C. H. Sow ; A. T. S. Wee. *Optical limiting properties of amorphous Si₃N₄ and SiC coated carbon nanotubes*. Chem. Phys. Lett. 383, 72-75, 2004.
- [47] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. *Self-assembly of tubular fullerenes*. J. Phys. Chem., 99(27) :10694-10697, 1995.
- [48] M. Joseyyacaman, M.M Yoshida, L. Rendon, and J.G. Santiesteban. *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*. Appl. Phys. Lett. ,62(2) :202-204 1993.
- [49] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus et R. Saito. Phys. Rev. B, 45 :6234, 1992.
- [50] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Symmetry properties of chiral carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, 51(16) :11176-11179, 1995.
- [51] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë. *Mécanique Quantique I*. Hermann Editeurs des Sciences et des Arts, 1973-1998, Paris. Page 864.
- [52] Ph. Lambin, L. Philippe, J.C. Charlier, and J.P. Michenaud. *Electronic band structure of multilayered carbon tubules*. Comput. Materials Science, 2 :350-356, 1994.
- [53] Alexandre Mayer. *Polarization of metallic carbon nanotubes from a model that includes both net charges and dipoles*. Physical Review B 71, 235333 (2005).
- [54] Alexandre Mayer. *A monopole-dipole model to compute the polarization of metallic carbon nanotubes*. Applied Physics Letters 86, 153110 (2005).
- [55] Sporken Robert *Physique Generale - Electricité - 1. Electrostatique* Librairie des Sciences des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur 2002
- [56] Jensen L., Åstrand P.-O., Osted A., Kongsted J., Mikkelsen K. V. *Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model*. Journal of Chemical Physics 116, 4001-4010, 2002.
- [57] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, F. Broyer, M. Chandezon, and C. Guet. *Direct Measurement of the Electric Polarizability of Isolated C₆₀ Molecules* J. Phys. Chem., 110, 9771, 1999.

-
- [58] D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren, and T. Helgaker. *The electric and magnetic properties of fullerenes* J. Chem. Phys. 109, 572, 1998.
- [59] I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Lermé, and D. Rayane. *Electric polarizability of isolated C70 molecules* Phys. Rev. A, 64, 025201, 2001.
- [60] S. L. Ren, K. A. Wang, P. Zhou, Y. Wang, A. M. Rao, M. S. Meier, J. P. Selegue, and P. C. Eklund. *Dielectric function of solid C70 films* Appl. Phys. Lett., 61, 124, 1992.
- [61] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, and A. R. Kortan. *Deposition and characterization of fullerene films* Appl. Phys. Lett., 59, 2109, 1991.
- [62] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes* Phys. Rev. B, 52, 8541, 1995.
- [63] <http://www.netlib.org/lapack>
- [64] M. Zdrojek, T. Mélin, C. Boyaval, D. Stiévenard, B. Jouault, M. Wozniak, A. Huczko, W. Gebicki and L. Adamowicz. *Charging and emission effects of multiwalled carbon nanotubes probed by electric force microscopy*. Applied Physics Letters, 86, 213114, 2005.
- [65] M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, and L. Adamowicz. *Comment on « Electrostatics of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes Investigated by Electrostatic Force Microscopy »*. Phys. Rev. Lett. 96, 039703, 2006.
- [66] X. Zheng, G. H. Chen, Z. Li, S. Deng, and N. Xu. *Quantum mechanical investigation of field emission mechanism of a micrometer-long single-walled carbon nanotube* Phys. Rev. Lett., 92, 106803, 2004.
- [67] J. Zhao, J. Han, and J. P. Lu. *Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles* Phys. Rev. B, 65, 193401, 2002.
- [68] Géza I Màrk *Wave packet dynamical simulation of STM image of carbon nanosystems* Thèse, FUNDP, 2005.
- [69] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, Nature 396, 323 (1998).
- [70] D. J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra, B. W. Smith, A. T. Johnson, E. J. Mele, D. E. Luzzi, A. Yazdani *Mapping the One-Dimensional Electronic States of Nanotube Peapod Structures* Science 295. 5556, 828 - 831, 2002.
- [71] S. Bandow, M. Takizaw, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima. Chem. Phys. Lett. 337 48 (2001).
- [72] Y.-K. Kwon, D. Tománek, S. Iijima. *« Bucky Shuttle » Memory Device : Synthetic Approach and Molecular Dynamics Simulations*. Phys. Rev. Lett. 82, 1470-1473, (1999).
- [73] A. Mayer, Ph. Lambin, et R. Langlet *A charge-dipole model to compute the polarization of carbon nanotubes and fullerenes* Applied Physics Letters, submitted.

-
- [74] A. Mayer *Formulation in terms of normalized propagators of a charge-dipole model enabling the calculation of the polarization properties of carbon nanotubes and fullerenes* Physical Review B, not yet submitted.
 - [75] W.H. Balmain and J. Prakt. Phil. Mag., 21 :170, 1842.
 - [76] W.H. Balmain and J. Prakt. Chem., 27 :422, 1842.
 - [77] A. Rubio, J.L. Corkill, and M.L. Cohen. *Theory of graphitic boron nitride nanotubes*. Phys. Rev. B, 49 :5081, 1994.
 - [78] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl *Boron Nitride Nanotubes*. Science 269 :966, 1995.
 - [79] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. *Stability and band gap constancy of BN nanotubes*. Europhysics Lett., 28 :335, 1994.
 - [80] V. Meunier, C. Roland, J. Bernholc, and M. Buongiorno Nardelli. *Electronic and field emission properties of BN/C NT superlattices*. Appl. Phys. Lett., 81 :46, 2002.

